



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI FERROELEKTRICKÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

PREPARATION AND PROPERTIES OF FERROELECTRIC CERAMIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. TEREZA VYKOUKALOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. KLÁRA ČÁSTKOVÁ, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Tereza Vykoukalová

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Příprava a vlastnosti ferroelektrických keramických materiálů**

v anglickém jazyce:

### **Preparation and properties of ferroelectric ceramic materials**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Chemická syntéza keramických práškových materiálů na bázi bariu stroncium titanátu (BST), jejich charakterizace (velikost a tvar částic) a příprava BST objemové keramiky s definovaným fázovým složením a morfologií vhodné pro měření ferroelektrických vlastností.

Cíle diplomové práce:

Příprava keramických materiálů na bázi bariu stroncium titanátu pro ferroelektrické aplikace.

Seznam odborné literatury:

- A. J. Moulson, J. M. Herbert: Electroceramics materials, properties, applications, Wiley (2003)  
580 pages ISBN: 0471497479, 9780471497479  
N. Setter: J. App. Phys. 2006, 100, 051606  
N. Hill: J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6694-6709  
S. Ezhilvalavan: Materials Chemistry and Physics 2000, 65, 227–248

Vedoucí diplomové práce: Ing. Klára Částková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 17.2.2012

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Cílem práce bylo připravit keramický materiál na bázi barium stroncium titanátu ( $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$ , BST) pro feroelektrické aplikace. Pro přípravu keramického práškového materiálu BST bylo využito syntéz v kapalném stavu na bázi precipitace a sol-gel metod s případným ultrazvukovým, hydrotermálním a mechano-chemickým zpracováním pro podpoření deaglomerace a zabránění růstu zrn při slinovacích teplotách. Dle hodnocení morfologie, velikosti a aglomerace částic byly vybrány vhodné prášky, ze kterých byla připravena BST objemová keramika o definovaném fázovém složení a morfologii použitelná pro feroelektrické aplikace. Bylo zjištěno, že vhodnou metodou pro přípravu fázově čistého nanometrového BST prášku byla sol-gel syntéza se solvotermálním zpracováním (200 °C/48 h). Vylisováním a slinováním prášku syntetizovaného touto metodou byla připravena keramika o relativní hustotě 85 % TD s pravidelnými zrny o velikosti kolem 1,22  $\mu\text{m}$ .

## ABSTRACT

The aim of the work was a processing of ceramic material based on BST for ferroelectric application. Wet chemical techniques based on precipitations and sol-gel methods with ultrasound, hydrothermal or mechanochemical treatment supporting deagglomeration and reducing particle growth were used for BST ceramic powder synthesis. Suitable powders were selected by the evaluation of particle morphology, size and agglomeration, from these powders BST bulk ceramic with defined phase composition and morphology applicable for ferroelectric applications was prepared. It was found, that the most suitable method for preparation of phase pure and nanosized BST powder was sol-gel synthesis with solvothermal treatment (200 °C/48 h). Ceramic with relative density of 85 % TD and with the average grain size of about 1, 22  $\mu\text{m}$  was prepared by pressing and sintering of the powder synthesized by the sol-gel method.

## KLÍČOVÁ SLOVA:

Feroelektrické materiály, keramika, barium stroncium titanát (BST), precipitační syntézy, sol-gel syntézy, nanočástice

## KEYWORDS:

Ferroelectric materials, ceramics, barium strontium titanite (BST), precipitation synthesis, sol-gel synthesis, nanoparticles

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

VYKOUKALOVÁ, T. *Příprava a vlastnosti feroelektrických keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Klára Častková, Ph.D.

## **ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ**

Tímto prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně, dne 25.5.2012

Bc. Tereza Vykoukalová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala všem, kteří mi pomohli s vypracováním teoretické i praktické části diplomové práce, zejména mé vedoucí Ing. Kláře Častkové, Ph.D. za její odborné vedení a pomoc při zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Kachlíkovi a dalším pracovníkům Odboru keramiky a polymerů za pomoc při práci v laboratoři. Rovněž děkuji Ing. Drahomíře Janové za zhotovení analýz a snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

# OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. CÍLE PRÁCE .....	2
3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY .....	3
3.1 FEROELEKTRISMUS.....	3
3.1.1 Podstata feroelektricity.....	3
3.1.2 Perovskity.....	6
3.1.3 Feroelektrické materiály.....	8
3.1.4 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ – barium-stroncium titanát.....	10
3.2 SYNTÉZY KERAMICKÝCH ČÁSTIC BST .....	12
3.2.1 Vysokoteplotní syntézy v tuhé fázi .....	12
3.2.2 Syntézy v kapalně fázi.....	13
3.2.3 Hydrotermální syntézy .....	23
3.2.4 Mikrovlnné syntézy.....	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	28
4.1 Použité chemikálie.....	28
4.2 Experimentální metody a postupy .....	28
4.2.1 Syntézy BST prášků.....	28
4.2.2 Analýza BST prášků.....	33
4.2.3 Tvarování a slinování BST keramik.....	33
4.2.4 Měření hustoty a pórovitosti BST keramik .....	33
4.2.5 Mikrostruktura BST keramik .....	34
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	36
5.1 Syntézy BST prášků.....	36
5.2 Tvarování a slinování BST keramik .....	47
6. ZÁVĚR.....	53
7. SEZNAM LITERATURY.....	54



# 1. ÚVOD

Od poloviny 20. století, kdy se začalo využívat feroelektrického chování keramického materiálu  $\text{BaTiO}_3$ , byla objevena celá řada dalších feroelektrických keramik. Za jedny z nejvýznamnějších lze považovat oxidové perovskity vyznačující se charakteristickou Curieho přechodovou teplotou, kdy ochlazením dochází k přeměně paraelektrické kubické fáze na fázi feroelektrickou tetragonální. Zvláštní postavení mezi feroelektriky zaujímá barium stroncium titanát. V důsledku toho, že tento tuhý roztok je tvořen dvěma feroelektriky ( $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$ ) a jeho Curieho teplota se mění v závislosti na koncentraci  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  iontů, nachází tento materiál využití v širokém rozsahu aplikací. I když jsou v současnosti jeho vlastnosti dále zkoumány, nejčastější využití nyní nachází v elektrotechnických aplikacích, jako jsou materiály pro kondenzátory, senzory, polovodiče nebo piezoelektrické snímače.

Hlavní problém však nastává s přípravou objemové keramiky BST. Důležitým krokem, jak připravit keramiku s rovnoměrnou jemnozrnnou strukturou a vysokou chemickou čistotou, je syntéza keramického prášku. Základním způsobem přípravy BST prášku jsou syntézy v pevné fázi. Vysoké kalcinační a slinovací teploty ale vytvářejí agregáty, které neumožňují vznik homogenní struktury. Proto je v současné době výzkum zaměřen na využití syntéz v kapalně fázi, převážně precipitačních a sol-gel metod. I když částice BST prášku připravené precipitačními syntézami bývají rovnoměrné velikosti a tvaru, teplota a tlak významně ovlivňují průběh reakce a tím vznik nestechiometrického produktu. Sol-gel metody vynikají vysokou čistotou a homogenitou prášku, ale citlivost prekurzorů na vzduch a vodné prostředí prodražuje jejich výrobu.

## **2. CÍLE PRÁCE**

Cílem práce bylo připravit keramický materiál na bázi bariu stroncium titanátu pro feroelektrické aplikace. K dosažení tohoto cíle bylo využito chemických precipitačních a sol-gel syntéz keramických práškových materiálů. Poté byla charakterizována morfologie (velikost a tvar částic) a fázové složení připravených prášků.

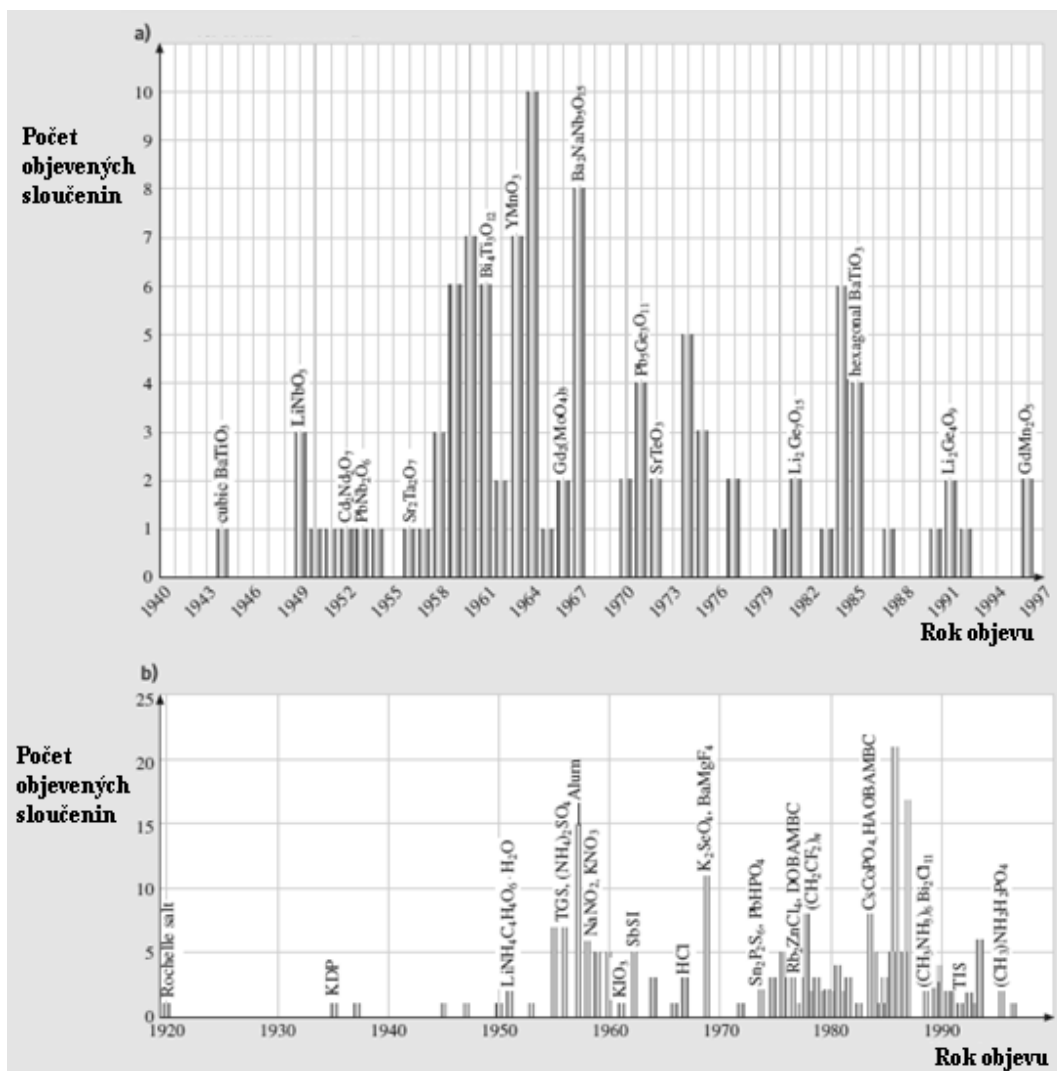
Dílčím úkolem bylo připravit z BST prášků objemovou keramiku s definovaným fázovým složením a morfologií vhodnou pro měření feroelektrických vlastností.

### 3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

#### 3.1 FEROELEKTRISMUS

##### 3.1.1 Podstata feroelektricity

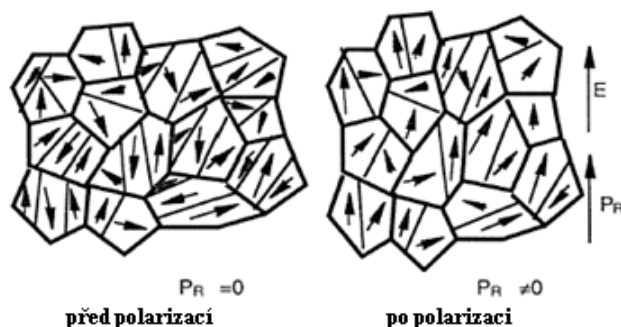
Feroelektricitá je jev, který byl objeven r. 1921 na tzv. Seignettově soli (tetrahydrát vínanu draselno-sodného), což je bezbarvá krystalická látka s piezoelektrickými vlastnostmi. I když se tato sůl stala základem pro určení vlastností feroelektrických materiálů, látka s tak složitou strukturou a velkým počtem iontů nedokázala objasnit všechny feroelektrické teorie. Přesto byla do r. 1942, kdy bylo objeveno feroelektrické chování keramického materiálu  $\text{BaTiO}_3$ , tato sůl díky svým vlastnostem považována za jedinečnou. Od té doby byla objevena řada dalších feroelektrických materiálů (obr. 3.1) [1, 2, 3].



Obr. 3.1 Objevy nových: a) oxidových, b) neoxidových feroelektrik [3]

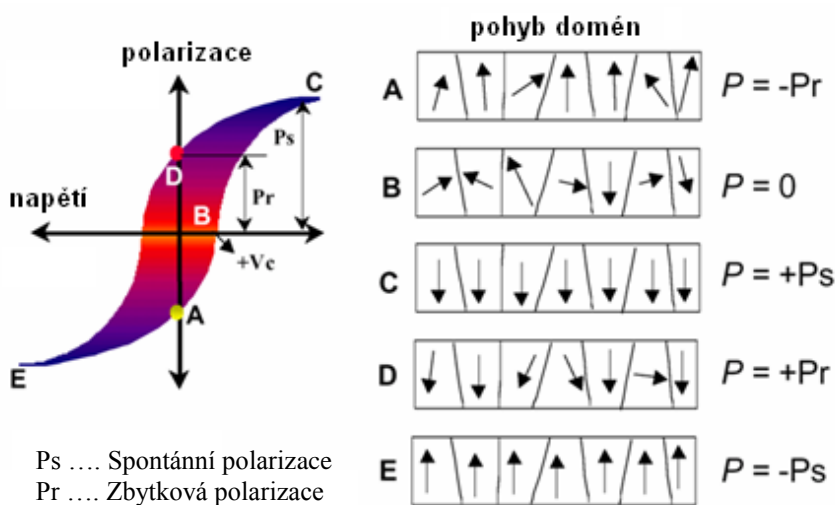
Feroelektrika patří do skupiny dielektrických materiálů, jejichž krystaly vykazují v jistém teplotním intervalu spontánní polarizaci za absence vnějšího elektrického pole. Spontánní polarizace je dána hodnotou dipólového momentu na jednotku objemu nebo jednotku plochy kolmé k ose spontánní polarizace. Pokud může být velikost a směr polarizace obrácena vnějším elektrickým polem, pak feroelektrické krystaly vykazují feroelektrické chování [1, 2, 4].

Feroelektrické krystaly vykazují charakteristickou polarizaci pomocí feroelektrických domén, tj. prostorově ohraničených oblastí s rozdílnými materiálovými vlastnostmi. V rámci těchto domén jsou všechny elektrické dipóly uspořádány ve stejném směru. Krystal obsahuje spoustu těchto domén, které jsou odděleny rozhraním zvaným doménová stěna. Po přiložení vhodného elektrického pole jsou vybrány směry spontánních polarizací v zrnech tak, aby svíraly co nejmenší úhel se směrem polarizačního elektrického pole (obr. 3.2) [1, 2, 4, 5].



Obr. 3.2 Orientace zrn polykrystalického feroelektrika před a po spontánní polarizaci [2]

Změnu polarizace můžeme pozorovat měřením tzv. feroelektrické hysterezní smyčky (obr. 3.3) [2]. Spontánní polarizace každé domény přispívá k polarizaci vzorku. Hodnotu celkové polarizace pak významně ovlivňují posuvy doménových stěn. Pokud se zvyšuje elektrické pole, domény se začnou sbližovat v kladném směru, což vede k nárůstu polarizace. Při vysokých hodnotách elektrického pole se projevuje nasycená polarizace, při nižších teplotách dochází k posuvu doménových stěn mezi dvěma nasycenými polarizačními stavy [1, 2].



Obr. 3.3 Hysterezní smyčka typického feroelektrického materiálu [2]

Pokud je odstraněno vnější elektrické pole, zůstávají některé z domén uspořádány v kladném směru a krystal tak vykazuje zbytkovou polarizaci.

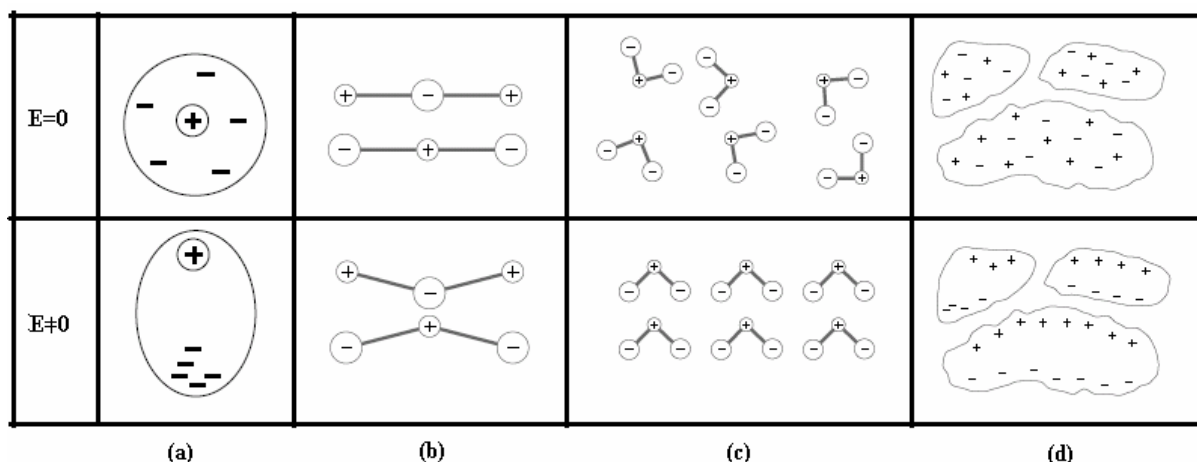
Krystal nemůže být zcela depolarizován, pokud elektrické pole působí v záporném směru. Hodnota spontánní polarizace je získána extrapolací křivek do polarizačních os. Plocha hysterezní smyčky představuje množství tepla uvolněného ve vzorku při jednom průchodu touto smyčkou [1, 2, 4].

### Mechanismus polarizace:

V molekulách, základních stavebních jednotkách, jsou pozitivní a negativní náboje vyrovnány. Při působení vnějšího elektrického pole jsou náboje rozděleny a molekula je tak polarizována. Polarizace, jako fyzikální proces, bývá přisuzována celkové struktuře molekul. Různé typy polarizace přispívají k dielektrické odezvě daného materiálu:

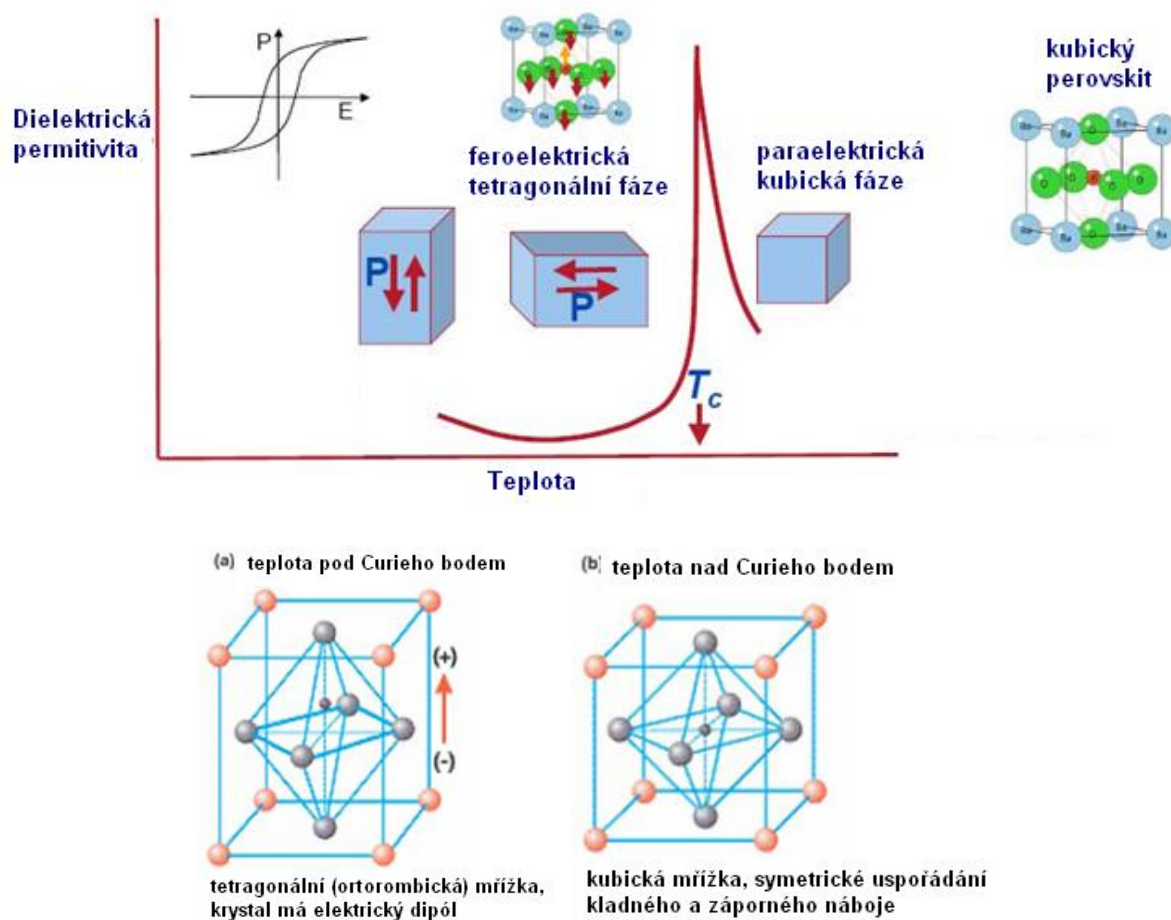
- i. Elektronová polarizace – existuje ve všech dielektrikách. Působením vnějšího elektrického pole dochází k polarizaci elektronů jejich nahrazením nukleony.
- ii. Iontová polarizace – je způsobena výměnou iontů, kdy dochází k protažení iontových vazeb v molekulách iontových krystalů. Změna délky iontových vazeb vyvolá dipólový moment.
- iii. Dipolární polarizace – dipolární molekuly mají permanentní moment (mají moment, ačkoli na ně nepůsobí vnější elektrické pole). Polarizace je však nulová, protože momenty jsou v molekule náhodně orientovány.
- iv. Maxwelllova-Wagnerova polarizace – existuje v heterogenních dielektrických materiálech. Nositelé náboje jsou urychlovány aplikovaným elektrickým polem do doby, než se nahromadí a vytvoří bariéru.
- v. Orientační polarizace – popisuje uspořádání v materiálu. Při pokojové teplotě jsou obvykle všechny dipólové momenty rozloženy rovnoměrně v daném směru. Elektrické pole určuje přednostní směr pro dipóly, zatímco zvýšená teplota uspořádání přerozděluje.
- vi. Polarizace doménových stěn – polarizace nastane díky pohybu doménových stěn, kdy jsou odděleny části různě orientovaných dipólů. Použité elektrické pole vhodně orientuje dipóly a polarizace probíhá růstem domén [6].

Některé polarizační mechanismy ukazuje obr. 3.4 za působení a bez působení vnějšího elektrického pole [6].



Obr. 3.4 Typy polarizačních mechanismů: (a) elektronová polarizace, (b) iontová polarizace, (c) dipolární polarizace, (d) Maxwelllova-Wagnerova polarizace [6]

Všechny feroelektrické materiály prodělávají fázovou přeměnu z paraelektrické fáze do feroelektrické při ochlazení na přechodovou teplotu zvanou Curieho bod ( $T_C$ ). Chování feroelektrik při přeměně vyjadřuje Landauova-Ginzburgova-Devonshireova (LGD) teorie. Mění se krystalová struktura při teplotě nad a pod Curieho bodem je ukázána na obr. 3.5 [6, 7].

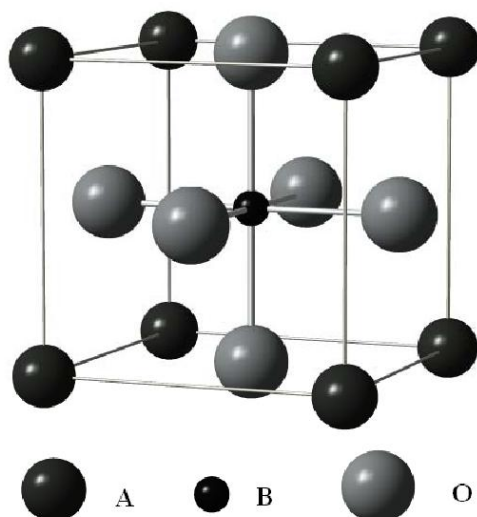


Obr. 3.5 Kolísání relativní permeability BaTiO<sub>3</sub> v závislosti na teplotě. Dochází k ochlazení paraelektrické kubické fáze až po feroelektrickou tetragonální, ortorombickou a romboedrální fázi [6].

Fázová přeměna se v perovskitových krystalech projevuje změnou krystalové struktury z kubické nepolární mřížky (paraelektrická fáze) na tetragonální polární mřížku (feroelektrická fáze) [6, 7].

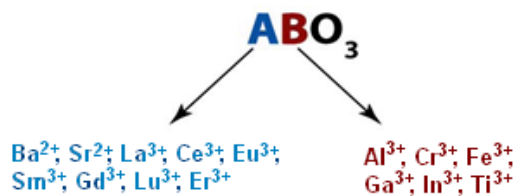
### 3.1.2 Perovskity

Perovskity je nazývána skupina materiálů se strukturou typu ABO<sub>3</sub>, která je odvozena od minerálu CaTiO<sub>3</sub> (titaničitán vápenatý). Tento perovskit krystaluje v ortorombické soustavě a při teplotě, která je vyšší než 900 °C, transformuje na kubickou mřížku. Krystalografická struktura obecného perovskitu je znázorněna na obr. 3.6 [8].



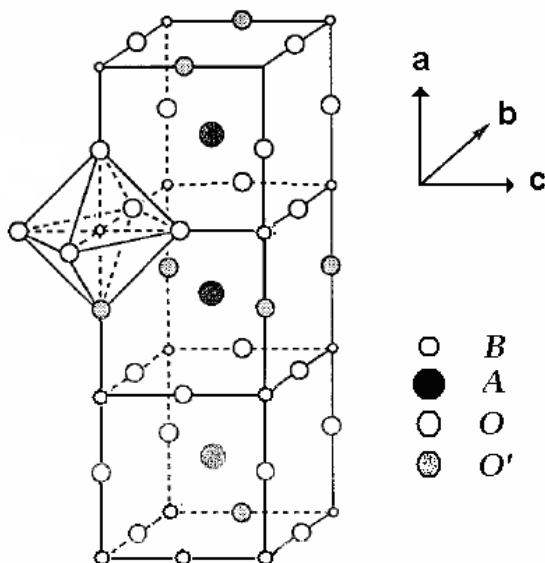
Obr. 3.6 Perovskitová oxidová struktura [8]

Struktura je tvořena kationtem A, který má koordinační číslo 12 a bývá tvořen alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin. Kationt B má koordinační číslo 6 a je tvořen přechodným kovem se schopností existovat ve více oxidačních stavech. Kationt A většinou nabývá oxidačních čísel + 1 až + 3, kationt B + 3 až + 5. Možné obsazení chemického vzorce perovskitů kovovými prvky ukazuje obr. 3.7 [6].



Obr. 3.7 Chemický vzorek perovskitů [6]

V ideální struktuře, kde jsou všechny atomy těsně uspořádány, je kationt A koordinačně vázán s 6-ti kyslíkovými anionty a kationt B s 12-ti anionty (obr. 3.8) [9].



Obr. 3.8 Ideální struktura perovskitů [9]

Perovskit tvoří oktaedr, kde vzdálenost mezi atomem B–O je rovna ( $a/2$ ), zatímco vzdálenost A–O je ( $a/\sqrt{2}$ ). Závislost mezi těmito iontovými poloměry určuje vztah (1):

$$r_A + r_O = \sqrt{2} \cdot (r_B + r_O) \quad (1)$$

Odchyly od ideální struktury lze vyjádřit pomocí Goldschmitova tolerančního faktoru vyjádřeného vztahem (2):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (2)$$

kde  $r_A$  ... iontový poloměr kationtu A  
 $r_B$  ... iontový poloměr kationtu B  
 $r_O$  ... iontový poloměr aniontu kyslíku.

Pokud se toleranční faktor  $t$  pohybuje v rozmezí od 0,8 do 1,0, perovskitová struktura může vzniknout.

Odchyly od ideální struktury jsou známy, i když v soustavě tetragonální, monoklinické a triklinické jsou vzácné a těžko popsatelné. Tyto struktury mohou existovat při pokojových teplotách, ale při teplotách vyšších transformují na kubickou strukturu. K tomuto přechodu může docházet v několika krocích.

Jednoduché perovskitové struktury mohou být modifikovány a to tak, že jsou nahrazeny 2 ionty prvku B ionty jiného prvku s vhodnou velikostí a nábojem. Mezi nejčastější náhrady patří struktura  $A_2BB'O_6$ . Pokud jsou náboje iontů B a B' rozdílné, potom je kyslík ve struktuře mírně posunut směrem ke kladnějšímu iontu. Poloha iontů B a B' zůstává zachována [9].

### 3.1.3 Feroelektrické materiály

Příklady některých feroelektrických materiálů, jejich Curieho teplota a maximální spontánní polarizace jsou uvedeny v tabulce 3.1 [5].

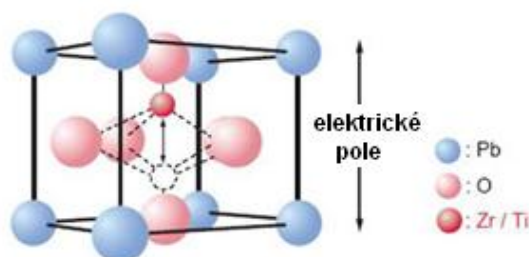
Tabulka 3.1 Příklady feroelektrických materiálů [5]

Feroelektrikum	Vzorec	Curieho teplota $T_C$ [°C]
Titanát barnatý	$BaTiO_3$	133
Rochellova sůl	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	- 18
Dihydrogenfosforečnan draselný	$KH_2PO_4$	- 150
Triglycin sulfát	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49
Molybdenan gadolnatý	$Gd_2(MoO_4)_3$	159
Niobečnan lithný	$LiNbO_3$	1210
Titanát bismutitý	$Bi_4Ti_3O_{12}$	675



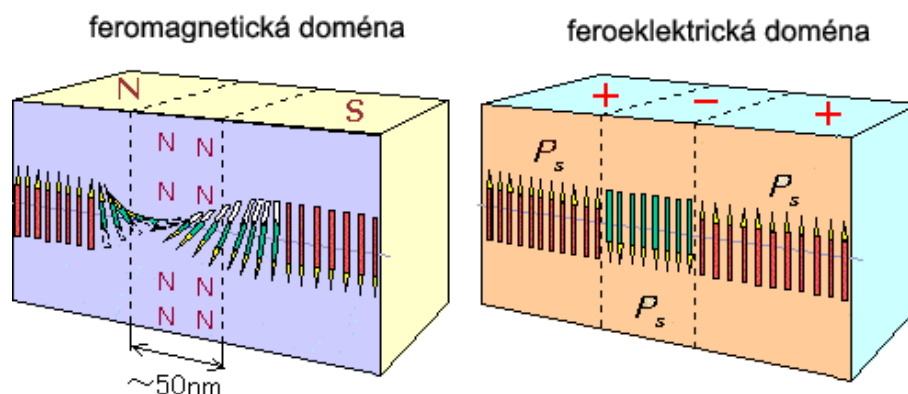
Obecně se feroelektrické keramické materiály používají jako:

- kondenzátory s vysokou kapacitou – využití extrémně vysokých hodnot relativní permeability feroelektrik,
- součástky ultrazvukových zařízení,
- součástky termistorů pro sledování a měření teploty – využití náhlé změny odporu v blízkosti teploty fázové přeměny,
- antény přijímající elektromagnetické záření v širokém rozsahu vlnových délek,
- nelineární (variabilní) kondenzátory s významnou závislostí kapacity na napětí dodaném deskami kondenzátoru,
- materiály v elektrooptických přístrojích pro řízení světelného paprsku nebo v zařízeních pro převod infračervených snímků do viditelného obrazu,
- FRAM paměti:  
FRAM je stálá paměť, která využívá feroelektrický film a jeho zbytkovou polarizaci jako plochu pro ukládání dat. Příkladem může být krystalová struktura této paměti na obr. 3.9 [4].



Obr. 3.9 Krystalová struktura FRAM paměti [4]

Tyto paměti byly vyvinuty, aby nahradily v současnosti používané pevné disky tvořené feromagnetickou vrstvou. Zmagnetované materiály mají omezenou záznamovou kapacitu, kdy mezi dvěma zmagnetovanými doménami vzniká tzv. Blochova stěna o šířce 50 nm. Feroelektrické materiály mají vysokou hustotu záznamu, protože dvě opačně polarizované domény leží těsně u sebe a přechod mezi doménami probíhá skokově (obr. 3.10) [4].



Obr. 3.10 Rozdíl mezi polarizacemi domén u feromagnetického a feroelektrického materiálu [4]

Konkrétní použití feroelektrických keramik je popsáno v tabulce 3.2 [10].

Tabulka 3.2 Využití perovskitových feroelektrických keramik [10]

Aplikace	Perovskit
Vícevrstvý kondenzátor	BaTiO <sub>3</sub>
Piezoelektrický měnič	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>
Termistor	Dopovaný BaTiO <sub>3</sub>
Dielektrický rezonátor	BaZrO <sub>3</sub>
Elektrooptický modulátor	(Pb,Li)(Zr,Ti)O <sub>3</sub>
Izolátor	SrTiO <sub>3</sub>
Katalyzátor	La(Co,Mn)O <sub>3</sub>
Senzor NO <sub>x</sub>	LaFeO <sub>3</sub>
Supravodič	Ba(Pb,Bi)O <sub>3</sub>
Vodič	LaCrO <sub>3</sub>
Rezistor	BaRuO <sub>3</sub>

### 3.1.4 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> – barium stroncium titanát

BST je tuhý roztok, tvořený dvěma feroelektriky – titanátem barnatým a titanátem strontnatým. Curieho teplota BST se lineárně snižuje se zvyšující se koncentrací stroncia rychlostí 3,4 °C na mol % Sr. Proto Curieho teplota a z ní vycházející vlastnosti BST mohou být rozhodující pro požadované vlastnosti v širokém rozsahu aplikací (obr. 3.11) [6].

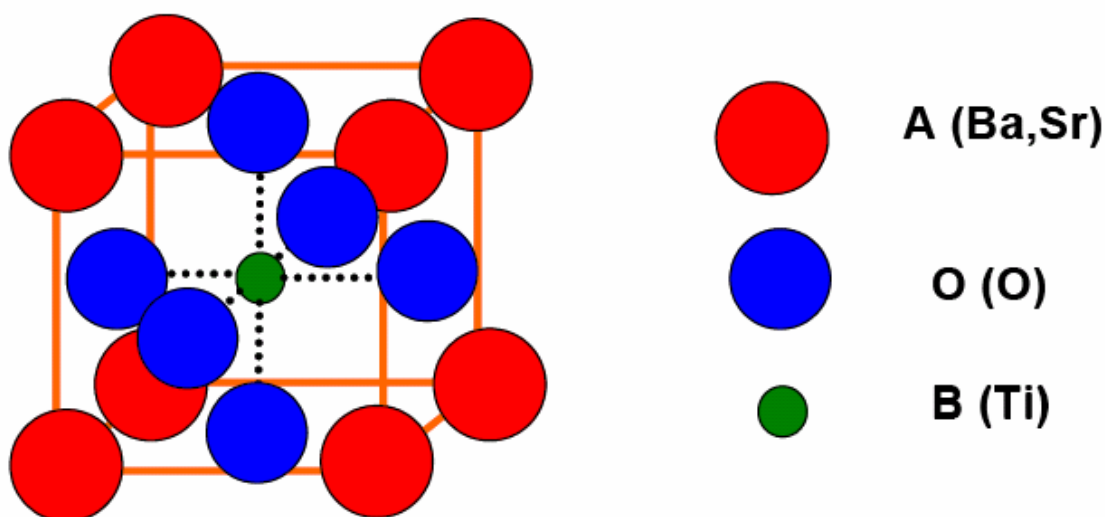


Obr. 3.11 Typy aplikací, pro které je v současnosti BST zkoumán [6]

### Krystalová struktura BST

Krystaly BST existují v kubickém a tetragonálním uspořádání v závislosti na poměru (Ba/Sr) a odpovídající Curieho teplotě. BST patří do skupiny perovskitů ABO<sub>3</sub>.

V mřížce BST jsou barnaté a strontnaté ionty umístěny v rozích a sdílí dohromady 8 sousedních buněk, což určuje celkově 0,5 barnatých atomů a 0,5 strontnatých atomů na mřížku. 6 oxidových atomů je umístěno v plošně centrované pozici po 6 stranách a 1 titanový atom, který je nejmenším v krystalu, je umístěn ve středu kubické mřížky. To umožňuje relativní pohyb a spontánní polarizace BST je uskutečněna převážně vyosením iontu titanu z rovnovážné polohy (vůči krystalovému oktaedru). Krystalová struktura BST kubické fáze je ukázána na obr. 3.12 [6].

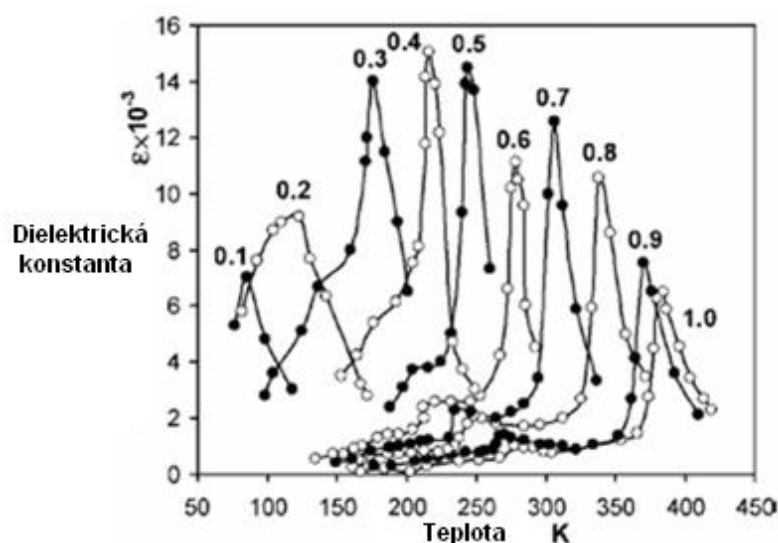


Obr. 3.12 Perovskitová krystalová struktura BST kubické fáze bez přítomnosti vnějšího elektrického pole [6]

### Fázová přeměna

Vzhledem k odlišným vlastnostem feroelektrik  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  se chování BST při fázové přeměně odvíjí od chemického složení.  $\text{BaTiO}_3$  ( $T_C = 393 \text{ K}$ ) je typem feroelektrika, které prodělává více krystalových fázových přeměn.  $\text{SrTiO}_3$  je feroelektrikum, které se vyznačuje pokročilou feroelektricitou. To znamená, že během fázové přeměny při velmi nízké teplotě ( $T_C = 105 \text{ K}$ ) tento efekt zabraňuje celkové přeměně na paraelektrickou fázi. Tak se  $\text{SrTiO}_3$  chová jako feroelektrikum při teplotě výrazně vyšší než je Curieho teplota a jako paraelektrikum při teplotě výrazně nižší než Curieho teplota. Strukturní změny BST jsou spojeny s fázovou přeměnou, kdy se koncentrace  $\text{BaTiO}_3$  postupně mění v rozmezí od 20 do 100 %. Když se složení BST začne blížit čistému  $\text{SrTiO}_3$ , je jeho chování komplikováno typem vzniklé přeměny, které může vést k nestabilitě systému.

Měnicí se dielektrická konstanta BST v závislosti na teplotě pro různé koncentrace Ba a Sr je ukázána na obr. 3.13 [6]. V mikrovlnných aplikacích při pokojové teplotě se využívá koncentrace  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  při hodnotě  $x = 0,5$ . Při tomto složení je dielektrická permitivita vysoká a fázová přeměna nastane při teplotě mnohem nižší, než je pokojová teplota. Tak je dosaženo kompromisu mezi dielektrickou permitivitou a vzniklými ztrátami.



Obr. 3.13 Měnicí se dielektrická konstanta BST pro různé koncentrace Ba a Sr [6]

### 3.2 SYNTÉZY KERAMICKÝCH ČÁSTIC BST

Díky vysoké dielektrické konstantě a měnitelné Curieho teplotě, je bariurní strontit titanátová keramika vhodným materiálem využívaným v piezoelektrických senzorech, dynamických pamětech DRAM, infračervených detektorech a dalších elektronických součástkách. K dosažení požadovaných elektrických charakteristik, vysoké chemické čistoty a rovnoměrné mikrostruktury je důležitým krokem přípravy syntéza keramického prášku za vzniku jemnozrnného BST.

Konvenční syntézy v pevné fázi přípravu jemnozrnného BST neumožňují z důvodu použití vysokých teplot při kalcinaci a slinování. Velké částice tvoří agregáty, proto mikrostruktura není homogenní. Oproti tomu, syntézy v kapalně fázi poskytují vysokou čistotu a homogenitu. Pro přípravu keramického prášku BST lze použít několik chemických metod, jako je precipitace, sol-gel syntézy, hydrotermální syntézy, polymerační syntézy a další. Při precipitačních a hydrotermálních procesech jsou největším problémem stechiometrické odchylky BST, i když poskytují částice téměř rovnoměrné velikosti a tvaru. Sol-gel syntézy jsou nejvhodnější metodou nízkoteplotních syntéz, kterými lze připravit nanoprášek BST s vysokou čistotou a homogenitou [11, 12].

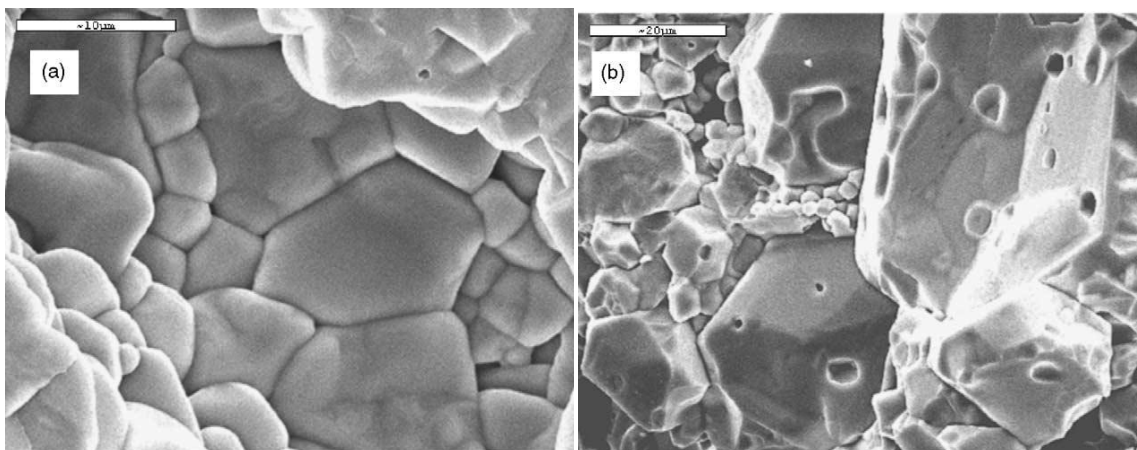
#### 3.2.1 Vysokoteplotní syntézy v tuhé fázi

Tyto syntézy se vyznačují přímými reakcemi pevných látek, kdy jsou reaktanty míchány a za vysokých teplot homogenizovány v daném stechiometrickém poměru. Nejběžněji jsou jako reaktanty používány hydroxidy, dusičnany, uhličitany a oxidy, které jsou relativně levné a lehce dostupné. Charakteristickým znakem těchto syntéz je tvorba tenkého rozhraní produktu na povrchu reaktantu. Dále dochází k difúzi reakční složky přes toto rozhraní a tvorbě bariérové vrstvy zabráňující dalším reakcím. Intenzivní mletí zmenšuje velikost částic a zvětšuje tak aktivní reakční povrch.

Při vysokých teplotách s rostoucí velikostí zrn vzniká nehomogenní struktura a může docházet k tvorbě nežádoucích fází. Při vysoké kalcinační teplotě vznikají hrubé částice, které nejsou použitelné pro výrobu jemnozrnných keramik. Vysoká teplota také způsobuje tvorbu intermediálních fází, které mohou bránit celkové přeměně na konečný produkt. Vhodnou kombinací vysoce výkonného mletí a kalcinace za nižších teplot lze připravit keramické materiály z pevných roztoků [13].

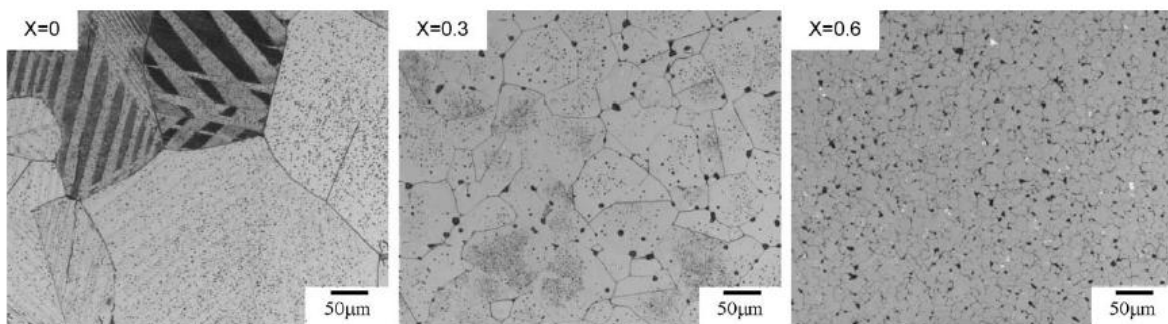
Příkladem je příprava BST keramiky ve stechiometrickém poměru  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  [14]. Základní suroviny  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  a  $\text{TiO}_2$  byly rozemlety, lisovány a poté kalcinovány při teplotě 925 °C a slinovány při teplotě 1450 °C s různými časy (1, 3, 4 a 7 hod).

BST keramika slinovaná při různých časových intervalech se významně lišila koncentrací defektů v závislosti na teplotě. Na obr. 3.14 [14] lze pozorovat, že zvyšující se slinovací čas při teplotě 1460 °C zvyšoval hustotu získaného BST (87,3 – 95,7 %), ale také koncentraci defektů, a tím zhoršoval požadované elektrické vlastnosti. Průměrná velikost zrna se zvětšovala se zvyšujícím se slinovacím časem a nabývala hodnot od 24,9 μm po 44,2 μm [14].



Obr. 3.14 Mikrostruktura slinuté BST keramiky po 4 hod a 7 hod [14].

Další možností jak připravit BST keramiku je mechano – chemická syntéza komerčních prášků  $\text{BaTiO}_3$  (s velikostí částic  $1,5 \mu\text{m}$ ) a  $\text{SrTiO}_3$  (s velikostí částic  $1,3 \mu\text{m}$ ) [15]. Prášky byly mlety v různých stechiometrických poměrech  $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$  pro  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  a  $0,6$  mol. % v etylalkoholu. Směs byla vysušena a slinována při  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  a  $1450^\circ\text{C}$  1 hodinu. U výsledné mikrostruktury byl pak sledován vliv zvyšující se koncentrace  $\text{SrTiO}_3$  na růst zrna [15].



Obr. 3.15 Mikrostruktura BST keramiky slinované při  $1450^\circ\text{C}$  1 hod [15].

Obr. 3.15 [15] ukazuje mikrostrukturu  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  pro  $x = 0$ ,  $x = 0,3$  a  $x = 0,6$ . Pro  $x = 0$  byl systém tvořen jen  $\text{BaTiO}_3$  a vykazoval během slinování abnormální růst zrn. V kompozitním složení, kdy  $x \geq 0,2$  byla bimodální struktura tvořena jemnozrnnou maticí a abnormálně rostoucími zrny. Průměrná velikost zrna se snižovala s rostoucí koncentrací  $\text{SrTiO}_3$  [15].

### 3.2.2 Syntézy v kapalně fázi

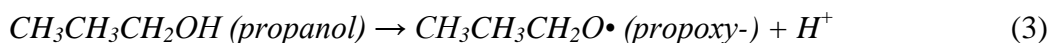
#### Sol-gel syntézy

Sol-gel metoda se používá hlavně pro přípravu keramických oxidových materiálů a pro syntézy některých kompozitních materiálů, které se jinými metodami získávají velmi obtížně [11, 16].

Konvenční sol-gel procesy vyžadují tři primární kroky: rozpouštění, hydrolyzu a kondenzaci. První krok je založen na tvorbě stabilního koloidního roztoku (solu), jehož pevné částice rozptýlené v kapalině jsou tak malé ( $1 - 1000 \text{ nm}$ ), že lze zanedbat gravitační síly a interakce řídí jen síly krátkého dosahu (např. van der Waalsovy síly).

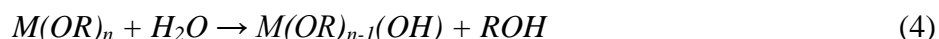
Prekursor, tedy výchozí směs pro přípravu koloidů, vznikají rozpouštěním široce využívaných alkoxidů ve vhodném rozpouštědle [17].

Alkoxid je ligand vzniklý odstraněním jednoho vodíku (protonu) z hydroxylové skupiny jednoduchých alkoholů (rovnice (3)):

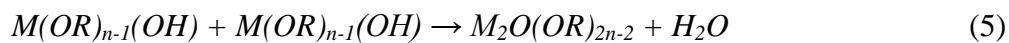


Metalalkoxidy se nazývají organokovové sloučeniny, které mají alkoxidové ligandy spojené s atomem kovu nebo polokovu (např.:  $(CH_3CH_3CH_2O)_4Ti$  – propoxid titaničitý).

Metalalkoxidy jsou oblíbenými pekurzory v sol-gel syntézách, protože snadno reagují s vodou. Reakce se nazývá hydrolýza (rovnice (4)), kdy dochází k reakci kovového atomu s hydroxylovým iontem:



Následná hydrolýza může vést ke spojení dvou částečně hydrolyzovaných molekul a tím ke kondenzaci systému (rovnice (5) a (6)) [18]:



nebo



Tento typ reakce může pokračovat stavbou větších molekul, kdy dochází k polymerizaci solu na gel. Dochází ke spojování hydroxylových skupin v rozvětvenou síť propojenou kyslíkovými vazbami. Rozměry této sítě závisí na mocnosti kovu a rychlosti hydrolyzační nebo kondenzační reakce. Polymerizační a zesíťující proces je doprovázen uvolněním molekul vody, alkoholu nebo jiného nukleofilního činidla v závislosti na povaze prekursoru a činidla. Morfologie sítě je řízena rychlostí hydrolyzační a kondenzační reakce. Pokud je rychlost hydrolýzy větší než rychlost kondenzace, částice jsou formovány do vysoce rozvětvené sítě. Opačným způsobem vzniká slabě rozvětvená síť [19].

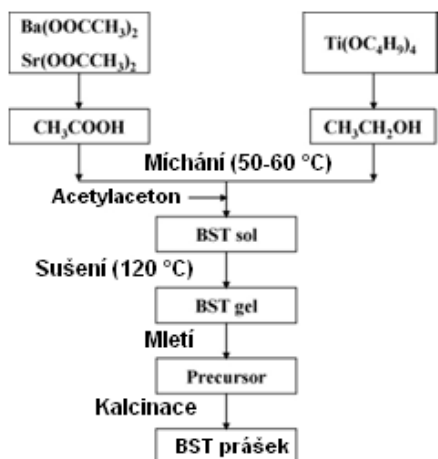
Růstem viskozity dochází k nasycení anorganické polymerní sítě a vytvoří se gel. Gel pak může být formován do tenkých filmů, vláken nebo nanostruktur. Po vysušení, kdy je rozpouštědlo vytlačeno z pórů gelu, vzniká pevná hmota. Po kalcinaci a slinování lze získat homogenní a jemnozrnnou keramiku [11, 17, 18].

Při rozpouštění a hydrolýze však množství vody a přítomnost použitého katalyzátoru v systému hraje významnou roli. Přebytek vody může způsobit zastavení hydrolýzy nebo precipitaci hydroxidů z roztoku (rovnice (7)):

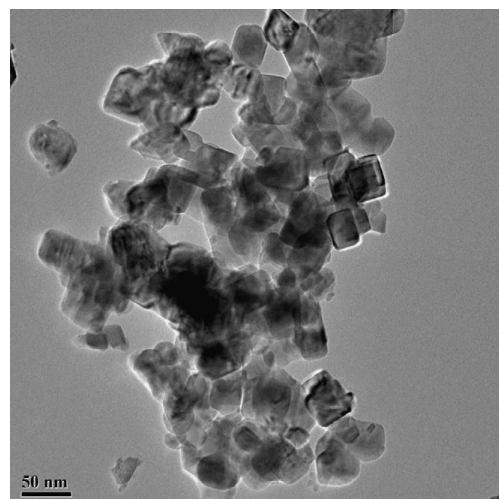


Kvalita výsledného produktu tedy extrémně závisí na množství vody a pH. Nejčastěji používanými reaktanty pro přípravu BST sol-gel syntézou jsou octan barnatý, octan strontnatý a tetrabutoxid titaničitý [11, 16, 17].

Prvním příkladem je příprava jemnozrnného a homogenního  $Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO_3$  probíhající v nevodném prostředí a tedy bez omezující kontroly pH [11]. Obr. 3.16 [11] ukazuje použité suroviny, které byly rozpuštěny v kyselině octové a butylalkoholu a smíchány v individuálním stechiometrickém množství pro roztok BST. Při důkladném míchání byl po 10-ti hodinách získán oranžový sol. Z něj pak vznikl gel hnědé barvy. Gel byl rozemlet na hrubý prášek zvaný prekursor, jehož kalcinací při 800 – 900 °C, byl získán nanokrystalický BST prášek.



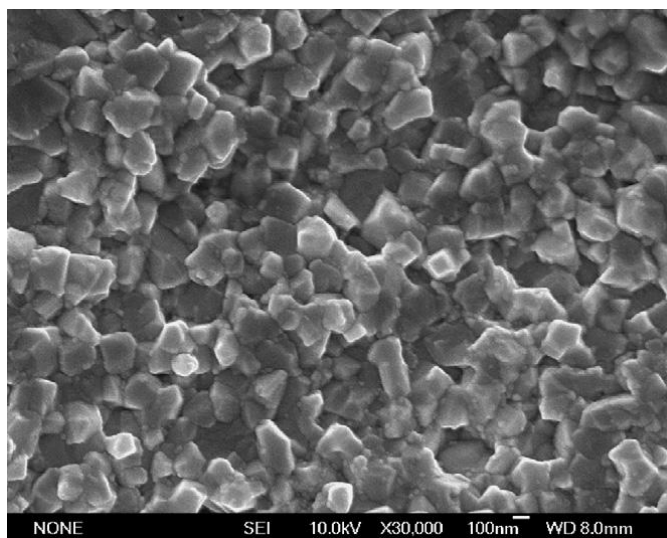
Obr. 3.16 Schéma přípravy  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  [11]



Obr. 3.17 Připravený keramický BST prášek [11]

Na obr. 3.17 [11] lze vidět připravený keramický prášek BST s částicemi čtvercového tvaru s nepatrnými aglomeráty. Průměrná velikost částic byla přibližně 30 nm.

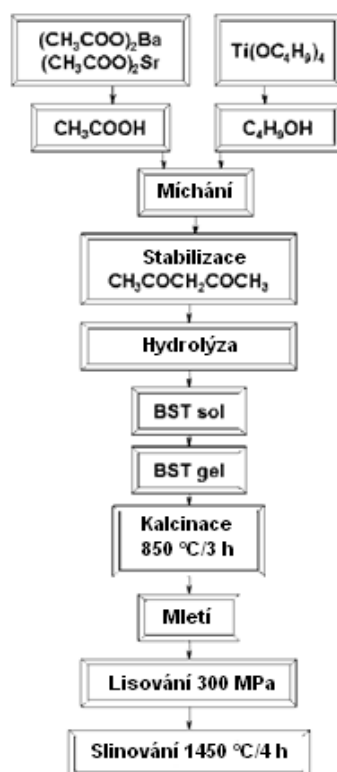
Vzniklý prášek byl lisován do tvaru granulí a pak slinován při teplotě 800 °C po dobu 2 hodin. Výsledkem byla snadněji připravitelná homogenní BST keramika s relativní hustotou 98 % a průměrnou velikostí zrna 170 nm (obr. 3.18). Ve srovnání s hrubozrnnými materiály tato ultrajemnozrnná keramika projevila lepší elektrické vlastnosti [11].



Obr. 3.18 Mikrostruktura  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  keramiky [11]

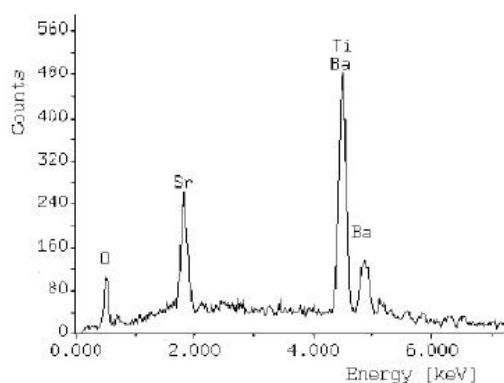
Dalším příkladem je příprava BST keramiky v poměru  $\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$  [20]. Kalcinace probíhala při teplotě 850 °C po dobu 3 hodin a následné slinování trvalo 4 hodiny při teplotě 1450 °C. Schéma přípravy vzorku ukazuje obr. 3.19 [20].



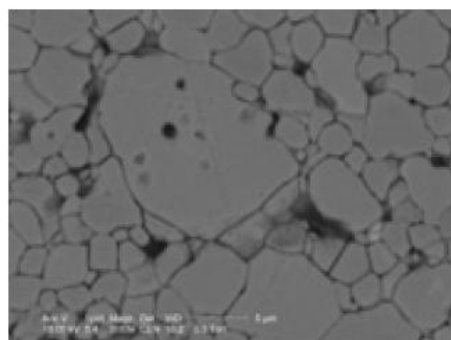


Obr. 3.19 Schéma přípravy Ba<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub> [20]

Na obr. 3.20 [20] lze pozorovat analýzu chemického složení vzniklé BST keramiky pomocí EDS, která ověřila zachování stechiometrických poměrů kovových složek s přesností  $\pm 3\%$ . Na obr. 3.21 [20] je vidět mikrostrukturu slinované BST keramiky se znatelně rozdílnou velikostí zrna. Malá zrna měla velikost okolo 1  $\mu\text{m}$ , velká asi 5  $\mu\text{m}$ . Tato difference byla zřejmě způsobena nízkou rychlostí ohřevu při slinování (3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) [20].



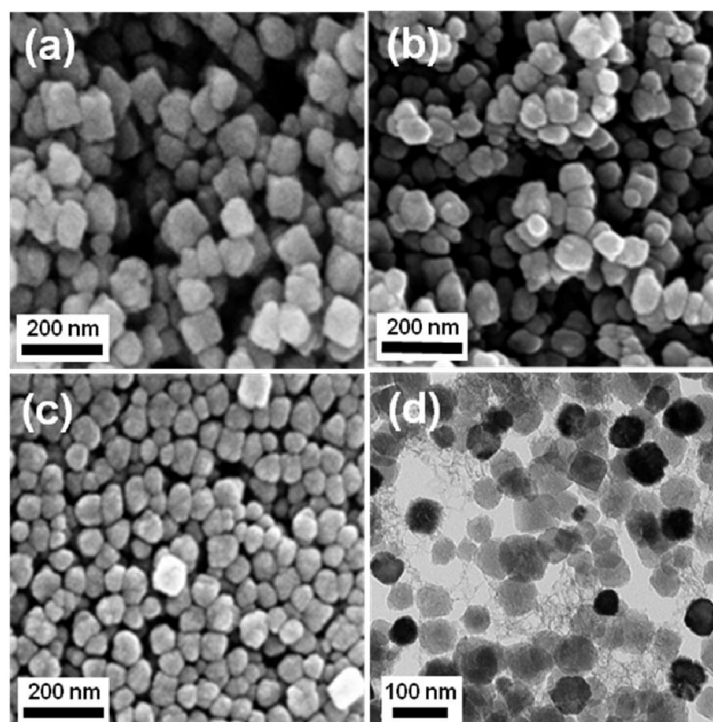
Obr. 3.20 Výsledky EDS analýzy BST [20]



Obr. 3.21 Mikrostruktura BST[20]

Přípravou vysoce krystalických nanočástic BST v různých stechiometrických poměrech ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ;  $x = 0,025; 0,5; 0,75; 1$ ) se zabývala další práce vycházející ze sol-gel syntéz ve vodném rozpouštědle [12]. BST nanočástice byly vytvořeny kondenzací par z acetátu barnatého, acetátu strontnatého a isopropoxidu titaničitého a následným návratem tohoto kondenzátu do výchozího roztoku (Reflux) po dobu až 24 hodin a teplotě 25 – 100  $^{\circ}\text{C}$ . Obr. 3.22 [12] ukazuje, že se zvyšujícím se obsahem baria se nepatrně snižovala průměrná velikost částic.





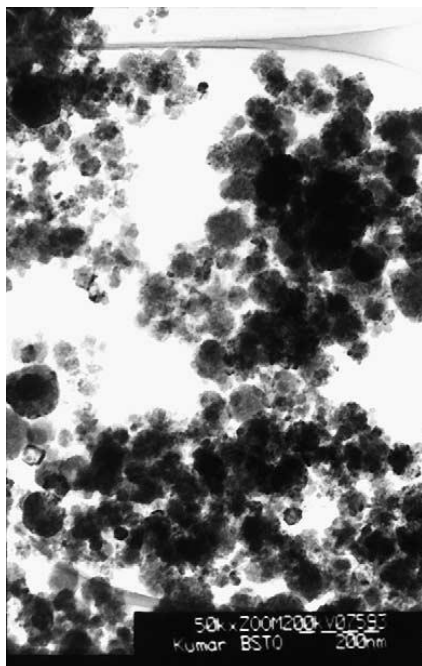
Obr. 3.22: a)  $x = 0,2$  (80 nm), b)  $x = 0,5$ , c)  $x = 0,75$  (70 nm), d)  $x = 0,5$  [12]

### Precipitační syntézy

Precipitační syntézy jsou jednoduché chemické metody, které jsou vhodné pro syntetizování nanostrukturních ferroelektrických oxidů při nízkých teplotách ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Jejich výhodou je, že lze poměrně jednoduše kontrolovat chemické složení a strukturu výsledného produktu. Proto důležitými faktory syntéz v kapalně fázi jsou teplota a tlak. V současné době neustálé snižování syntetizační teploty a tlaku přitahuje velkou pozornost [21, 22].

Typickým příkladem precipitačních syntéz je jednoduchá syntéza nanoprášku BST v poměru  $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  [21] za použití octanu barnatého, octanu strontnatého a monomeru tetrabutoxidu titaničitého jako základních surovin a hydroxidu sodného jako precipitačního činidla. Příslušná množství acetátů rozpuštěných v kyselině octové byla smíchána při pokojové teplotě s roztokem tetrabutoxidu titaničitého v izopropylalkoholu. Tento stabilní roztok byl pomalu přidáván k 0,1 molům roztoku hydroxidu sodného o teplotě  $85 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Po kompletním smíchání obou roztoků, byly pozorovány bílé precipitáty titaničitanů. Vše pak bylo mícháno a zahříváno další hodinu. Po ochlazení, byly precipitáty filtrovány, promyty kyselinou octovou a destilovanou vodou a vysušeny při  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 4 hodin.

Tato precipitační metoda ukazuje, jak lze připravit jednofázový nanoprášek BST (obr. 3.23) při teplotách nižších jak  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  s velikostí částic 50 nm [21].

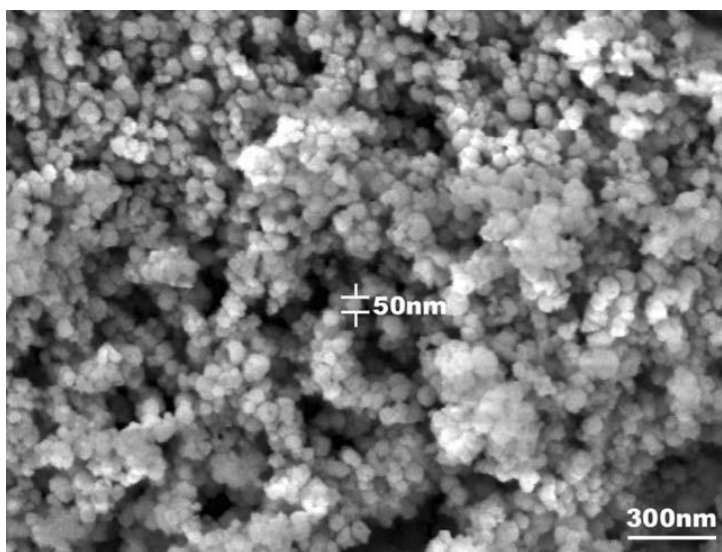


Obr. 3.23 Vyprecipitovaný prášek  $\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  [21]

Další práce popisuje novou techniku přípravy nanočástic  $\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ , kdy reakční teplota nepřevýší  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  [22]. Jako základní suroviny byly použity oktahydráty hydroxidu barnatého a strontnatého, které byly rozpuštěny v destilované vodě v horké lázni na koncentraci 0,2 molů a butoxid titaničitý, který byl rozpuštěn v etanolu. Dalším krokem bylo pomalé přikapávání titaničitého roztoku do základního roztoku o teplotě  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kdy se tvořily bílé precipitáty. Precipitát byl přefiltrován, sušen a pak žíhán postupně při  $300$ ,  $500$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 2 hodin a následně slinován při  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  2 hodiny.

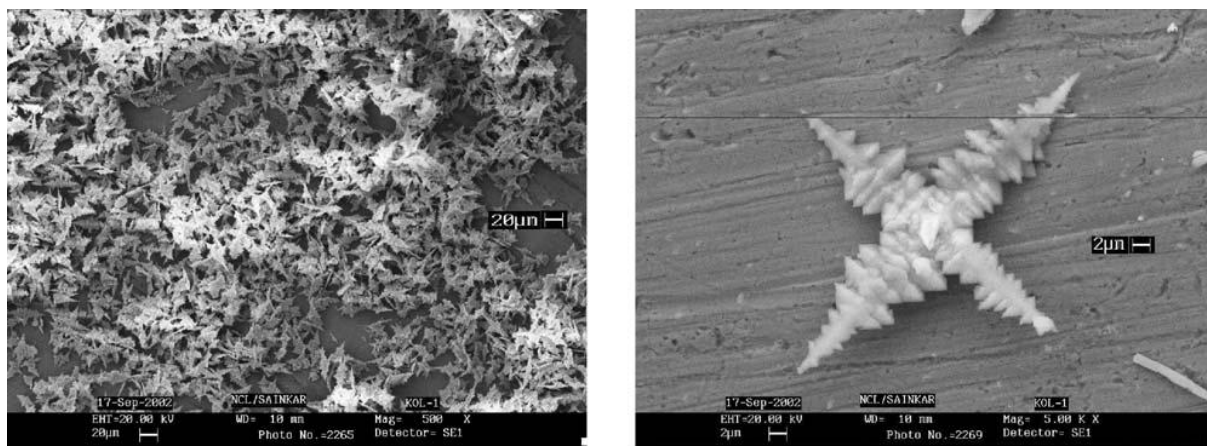
Protože je velikost částic vzniklého prášku závislá na teplotě žíhání, bylo možné při teplotách do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  získat rovnoměrné částice BST o velikosti  $50\text{ nm}$ , jak ukazuje obr. 3.24 [22]. Se zvyšující se teplotou tato velikost částic rostla, a proto při  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  bylo možné získat částice s velikostí až  $2000\text{ nm}$ .

Tato jednoduchá syntéza umožňuje připravit kontrolovatelným nízkoteplotním procesem nanočástice BST použitelné pro výrobu vysoce kvalitní keramiky [22].



Obr. 3.24 Nanoprášek BST žíháný při  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [22]

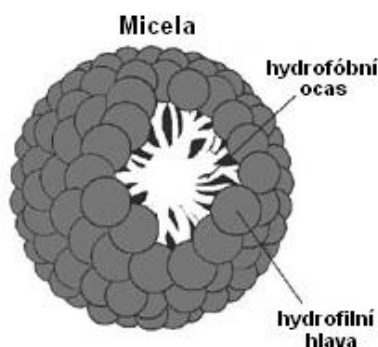
Precipitací lze připravit i prášky BST s morfologií ve hvězdicovitém tvaru a velikosti částic 20  $\mu\text{m}$  (obr. 3.25). Prášek vznikl rozpuštěním hydroxidu barnatého a dusičnanu strontnatého v destilované vodě s přidavkem kyseliny dusičné, kdy se k výslednému roztoku přidal šťavelan amonno-titaničitý s  $\text{pH} = 4,25$ . Precipitací těchto roztoků vznikl prekurzor stronciem substituovaného šťavelanu barnato-titaničitého (BSTO), který byl po kalcinaci při  $730\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ hod}$  vypálen na BST prášek [23].



Obr. 3.25 Prášek BST hvězdicovitého tvaru [23]

### Mikroemulzní syntézy

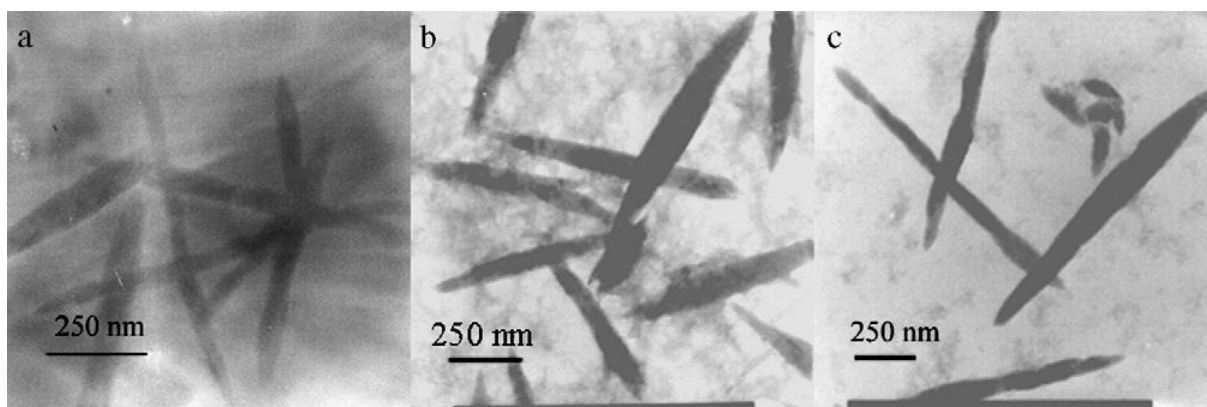
Reverzní mikroemulzní metody jsou oblíbené pro syntézy jednorozměrných nanostruktur. Stabilní mikroemulze je tvořena micelami (obr. 3.26) [26], které vznikají rozptýlením vodného roztoku v organické fázi díky přítomnosti surfaktantu ve vysokých koncentracích. Surfaktant je povrchově aktivní látka, která snižuje povrchové, příp. mezifázové napětí rozpouštědla, a tak se samovolně koncentruje na fázovém rozhraní. To určuje množství nanometrových “kapek” mikroemulze, které pracují jako mikroreaktor při reakčním procesu. Velikost a morfologie těchto kapek může být kontrolována měnícími se reakčními podmínkami, dobou stárnutí a koncentrací reaktantů [24, 25].



Obr. 3.26 Micela [26]

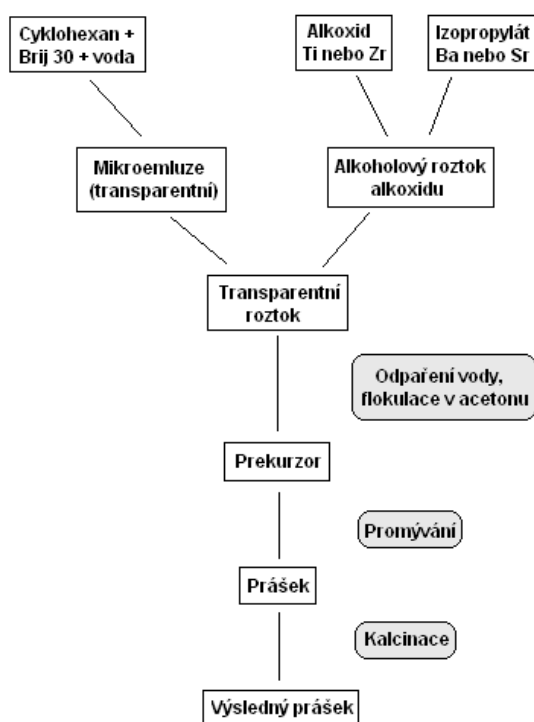
Příkladem může být příprava tyčinkovitých částic  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  s průměrem 60 – 100 nm a délkou 450 – 1200 nm [24]. Ty byly připraveny z hydroxidu barnatého a strontnatého tvořící 0,1 molární vodný roztok. Vše bylo přidáno do cyklohexanového roztoku a za stálého míchání byla získána transparentní mikroemulze. Do této mikroemulze pak bylo přidáno ekvimolární množství tetrabutoxidu titaničitého za vzniku bílých precipitátů. Po 24 – hodinovém stárnutí byly precipitáty promyty etanolem a vysušeny.

Na snímku TEM (obr. 3.27) lze pozorovat závislost parametru  $w$  (molární poměr vody k surfaktantu) na délce vzniklých částic. Při molární koncentraci 0,1 molů se délka částic pro hodnotu  $w$  rovnu 10, 15 a 20 měnila v rozmezí od 600 nm do 1200 nm. Tedy délka tyčinkovitých částic se zvětšovala se zvyšující se hodnotou  $w$ . Velikost a morfologie částic využívajících mikroemulzních metod mohou být efektivně kontrolovány změnou hodnoty  $w$ . Tento molární poměr neměl žádný vliv na průměr částic [24].



Obr. 3.27 Morfologie tyčinkovitých částic pro hodnotu  $w$ : a) 10; b) 15; c) 20 [24].

Další práce využívající mikroemulzních metod se zabývala přípravou nanometrických keramických částic  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  stabilizovaných jako koloid v organických rozpouštědlech [27]. Schéma přípravy je ukázáno na obr. 3.28 [27], kdy mikroemulze připravená z cyklohexanu, vody a komerčního lauryletheru byla v inertní atmosféře smíchána s roztokem syntetizovaného alkoxidu titaničitěho a příslušného kovu rozpuštěného v isopropanolu. Po přidání mikroemulze se ze zgelovaného roztoku stala transparentní emulze, ze které po intenzivním míchání vyprecipitoval  $\text{BaTiO}_3$  či  $\text{SrTiO}_3$ . Po filtraci a vypaření přidaných rozpouštědel byly vzniklé perovskity promyty a vysušeny. Průměrná velikost částic obou jinak nezpracovaných prášků se pohybovala kolem 8 až 19 nm.

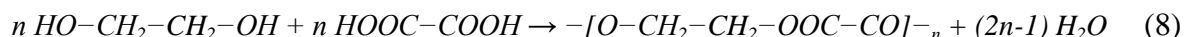


Obr. 3.28 Schéma přípravy  $\text{BaTiO}_3$  a  $\text{SrTiO}_3$  mikroemulzní syntézou [27]

Po vysušení byl prášek BaTiO<sub>3</sub> podroben kalcinaci při 600 °C/6 hod. Prášek tvořil velké aglomeráty s velikostí částic okolo 20 nm. U prášku nekalcinovaného, ale stabilizovaného polyakrylovou kyselinou, byly aglomeráty silně redukovány [27, 28].

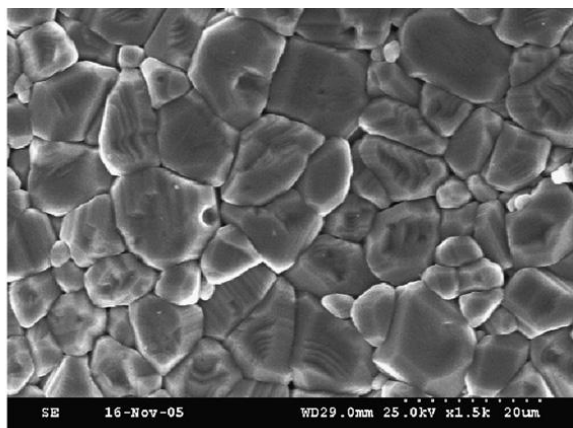
### Polymerační syntézy

Polymerační syntézy jsou často založeny na chemické citrátové syntéze (Pechiniho metodě), kdy dochází k chelataci (vyvázání kovových iontů kyselinou citronovou). Cheláty reagují s polyalkoholem a při zvýšené teplotě dochází k polyesterifikaci za vzniku transparentního gelu (rovnice (8)):



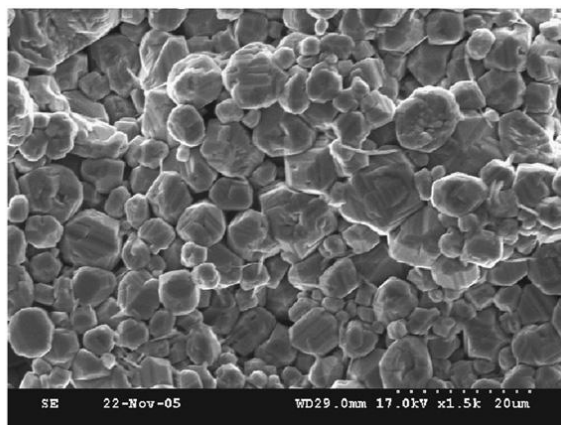
Vysušením a kalcinováním gelu vzniká nanoprášek. Výhodami této metody jsou nízké náklady na přípravu prekursoru, nízké syntetizační teploty a iontová homogenita [29, 30].

Pechiniho metoda byla použita pro syntézu nanoprášku Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> z barium stroncium citrátového roztoku [31]. Použité uhličitany, barnatý a strontnatý, byly rozpuštěny v kyselině citronové a byl přidán isopropoxid titaničitý, etylenglykol a kyselina citronová. Vzniklý roztok byl při 80 °C míchán, dokud nevznikl viskózní žlutý gel. Polymerizace gelu byla podpořena zvýšením teploty, kdy se po 11 hodinách vytvořila tmavě hnědá pryskyřice. Tato pryskyřice byla pomleta, kalcinována a po slisování slinována 3 hodiny při 1350 °C.



Obr. 3.29 Mikrostruktura slinutého Ba<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub> [31]

Obr. 3.29 [31] ukazuje mikrostrukturu Ba<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub> po slinování při 1350 °C/2 hod. Vzorek vykazoval mikrostrukturu bez pórů s rozdílnou velikostí zrn a relativní hustotou 85 – 93 %. Velikost větších zrn byla přibližně 13 μm, menších kolem 5,3 μm. Podle obr. 3.30 [31] lze říci, že se zvyšujícím se obsahem stroncia se zvětšuje velikost malých zrn a tvoří se rovnoměrná struktura s velikostí zrna kolem 4,9 μm s nízkou hustotou a vysokou porozitou [31].



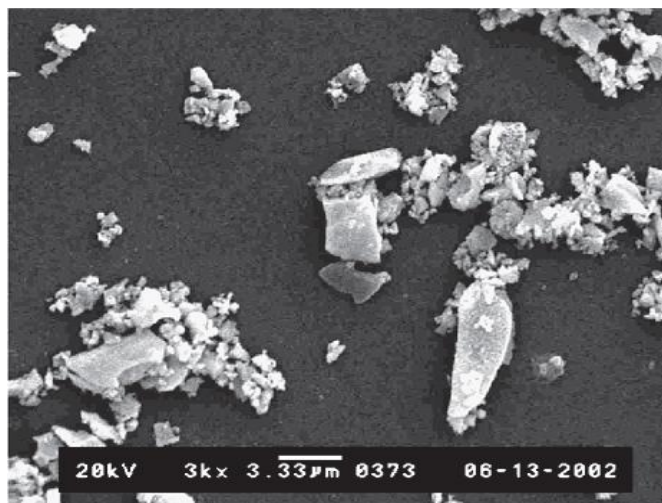
Obr. 3.30 Mikrostruktura slinutého  $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$  [31]

Nevýhodou Pechiniho metody je tvorba stabilních uhličitanových fází během rozkladu organických složek. Při teplotě rozkladu větší jak  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dochází k tvorbě vysoce stabilního uhličitanu barnatého, proto Pechiniho metoda bývá jen zřídka používána k přípravě oxidových prášků na bázi baria [31].

Další práce se proto zabývala syntézou  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$ , s cílem eliminace vzniku tohoto uhličitanu [32]. Pro přípravu byl použit uhličitan barnatý a strontnatý, které byly při  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  vmíchány do směsi vody a kyseliny citronové. Poté byl do roztoku přidán etylenglykol a vše se nechalo přes noc stárnout. Isopropoxid titaničitý byl smíchán s etylenglykolem při  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Když byla teplota roztoku zvýšena na  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , byla přidána kyselina citronová ve formě prášku. Oba roztoky byly smíchány a za stálého míchání ohřívány na  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aby se vyvázala voda. Při teplotách  $130 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  se vytvořila tmavá a vysoce viskózní polyesterová pryskyřice. Pro odstranění organických složek byla pryskyřice předkalcinována v otevřené peci při  $200\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ hod}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}/18\text{ hod}$  a při  $370\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ hod}$ . Vzniklý prášek byl rozemlet v acetonu, vysušen a kalcinován při  $800\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ hod}$ .

Podrobné studium syntetizačních podmínek a výsledného chemického složení prokázalo, že množství nežádoucího  $\text{BaCO}_3$  vzniklého při syntéze BST značně ovlivňuje:

- i. delší čas předkalcinace odstraňuje organické složky i při nižších teplotách bez vzniku  $\text{BaCO}_3$ ,
- ii. mletí prášku po předběžné kalcinaci,
- iii. delší kalcinační čas [32].



Obr. 3.31 Mikrostruktura prášku  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  [32]

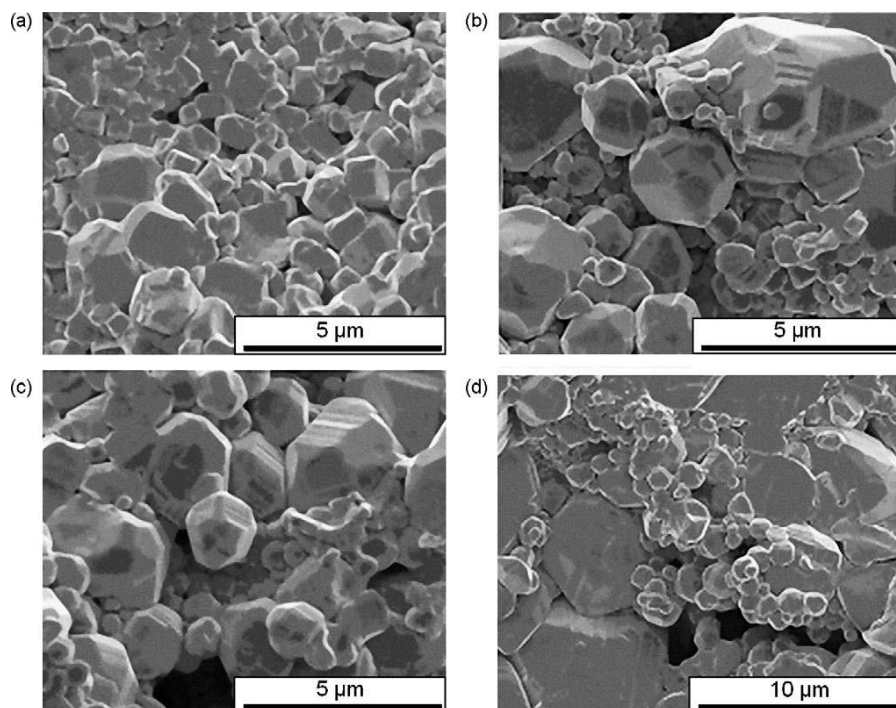
Pro získání informací o velikosti, tvaru a stupni aglomerace částic byla pořízena mikrostruktura  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$ , zobrazená na obr. 3.31 [32]. Touto syntézou byla připravena mikrometrová zrna BST prášku, která byla vysoce aglomerovaná a měla nepravidelnou morfologii [32].

### 3.2.3 Hydrotermální syntézy

Hydrotermální metoda je proces probíhající ve vodném prostředí, který využívá zvýšené teploty a sníženého tlaku k výrobě nanokrystalických keramických částic bez kalcinačního kroku. Výhodou těchto syntéz je nižší reakční doba, možnost kontroly velikosti, morfologie a aglomerace částic. Metoda je šetrná k životnímu prostředí a nevyžaduje vysoké náklady na vybavení a energii [33, 34].

Mechanismus hydrotermálních syntéz je založen na teorii nukleačního modelu, který se řídí chemickými rovnovahami, kinetickými a termodynamickými vlastnostmi vodného prostředí za hydrotermálních podmínek. In-situ mechanismus popisuje vznik  $\text{BaTiO}_3$  částic, které se mohou tvořit reakcí baria s povrchem titaničitých částic za vzniku jádra tvořeného titaničitanem barnatým, nebo šířením barnatých iontů amorfním titanem, kdy po vysušení dochází k nukleaci  $\text{BaTiO}_3$ . Dalším mechanismem je rozpouštění a následná precipitace  $\text{BaTiO}_3$ , probíhající od začátku reakce při časově delších syntézách [29].

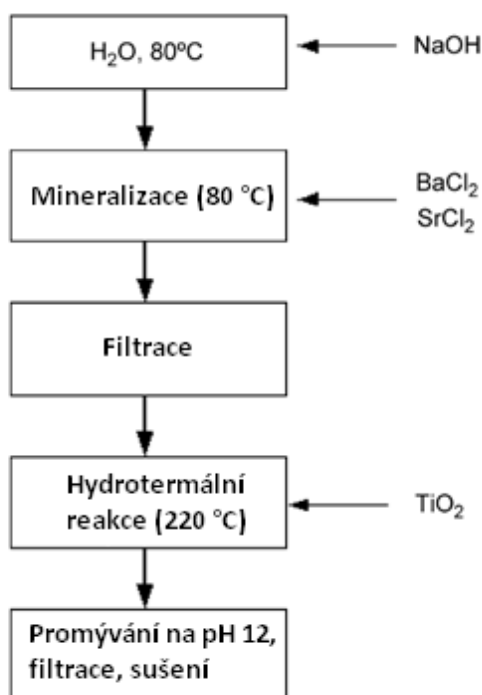
Příkladem je příprava  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  v různých poměrech Ba/Sr hydrotermální syntézou za zvýšené teploty [35]. Jako výchozí suroviny byly použity hydráty chloridu barnatého a strontnatého, které byly za intenzivního míchání a mírného ohřevu přidány do destilované vody obsahující 1,2 molární roztok hydroxidu sodného. Roztok byl přefiltrován a v autoklávu smíchán s 0,25 molárním práškem oxidu titaničitého. Autokláv byl zahříván 16 hodin na 220 °C a z něj získaný prášek byl promýván, filtrován a vysušen. Poté byl prášek smíchán s alkoholem, slisován do granulí a nechán slinovat při 1300 °C 1, 3, 5 a 8 hodin.



Obr. 3.32 Mikrostruktura  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  pro: a)  $x = 0,75$ ; b)  $x = 0,8$ ; c)  $x = 0,85$ ; d)  $x = 0,9$  [35].

Obr. 3.32 [35] ukazuje mikrostrukturu  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  slinovaného 1 hodinu v měnícím se poměru Ba/Sr pro  $x = 0,75; 0,8; 0,85$  a  $0,9$ . Mikrostruktura je tvořena velkými zrny baria a matricí malých zrn stroncia [35].

Další syntéza se zabývala vysokoteplotní hydrotermální přípravou prášků BST v různých poměrech Ba/Sr pro studium jejich výsledného chemického složení a krystalové struktury [33]. Jako základní suroviny byly použity chlorid barnatý a stronnatý, které byly za intenzivního míchání přidány do destilované vody, přehřáté na  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pro odstranění  $\text{CO}_2$ , obsahující  $1,2$  molární NaOH. Roztok byl přefiltrován a smíchán s práškem oxidu titaničitého. Výsledná směs pak byla za zvýšeného tlaku hydrotermálně syntetizována při teplotě  $220\text{ }^\circ\text{C}/8 - 48$  hod. Získaný prášek byl promýván, filtrován a nakonec tepelně zpracován při  $550\text{ }^\circ\text{C}/2$  hod pro odstranění vázané vody (viz obr. 3.33) [33].



Obr. 3.33 Příprava prášku BST vysokoteplotní hydrotermální metodou [33]

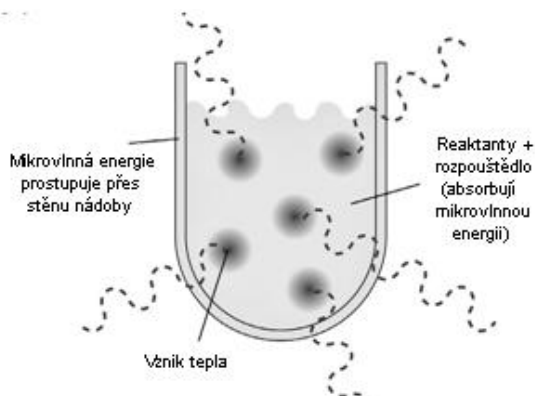
Analýzy prokázaly podobné výsledky hydrotermální syntézy BST prováděné za vysoké teploty a tlaku v porovnání s nízkoteplotní reakcí. Velikost částic zůstala stejná, pouze fázové složení výsledného prášku bylo odlišné pro použité syntetizační doby.

Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že fázové složení BST prášku ovlivňuje nejvíce množství použitého titanu. Malé množství titanu, menší jak  $0,19\text{ mol/l}$ , tvoří v roztoku s vysokým obsahem baria jednoduchou fázovou strukturu. Při zvyšujícím se obsahu Ti, nad  $0,225\text{ mol/l}$ , se snižují ztráty baria a tvoří se dvofázový tuhý roztok s kubickou fází BST a tetragonální fází ochuzenou o stroncium. Při koncentraci stroncia vyšší než  $30\%$ , má vznikající prášek BST tři fáze s různými poměry Ba/Sr [33].



### 3.2.4 Mikrovlnné syntézy

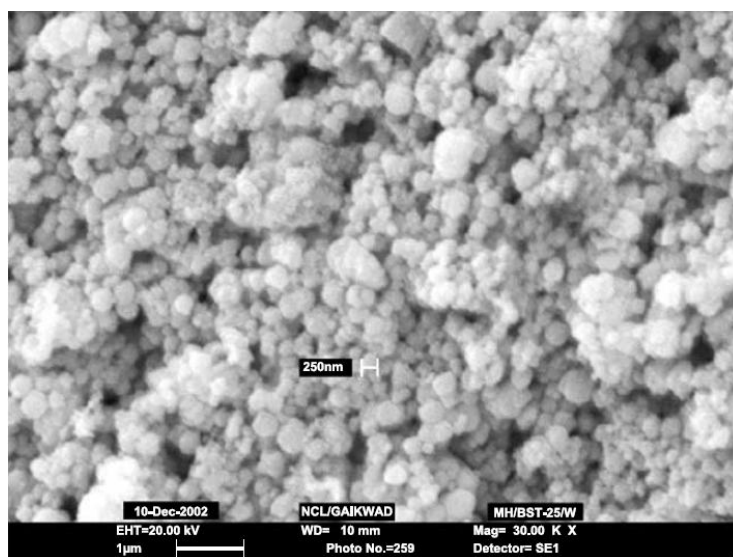
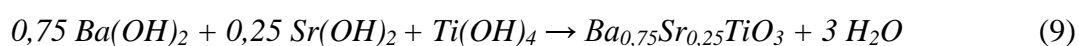
Při mikrovlnných syntézách je teplo generováno uvnitř materiálu množstvím absorbované mikrovlnné energie (viz obr. 3.34) [36]. Při tomto rychlém ohřevu dochází k přeměně energie, což je hlavní výhodou oproti vysokoteplotním konvenčním metodám, kdy energie vznikající v externím zdroji musí prostoupit zpracovávaným materiálem. Tato nekonvenční metoda tak poskytuje úsporu energie a času, vysokou rychlost ohřevu (kolem 300 °C/min), což vede k větším výtěžkům [37, 38].



Obr. 3.34 Schéma ohřevu látky mikrovlnami [36]

Příkladem je příprava práškového  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  se sférickými částicemi o velikosti 0,2 – 1  $\mu\text{m}$  za použití mikrovlnných a hydrotermálních podmínek [39]. Jako základní suroviny byly použity dusičnan barnatý a strontnatý a šťavelan draselný-titaničitý. Šťavelan, rozpuštěný v destilované vodě, hydrolyzovaný roztokem hydroxidu draselného a rozpuštěný ve zředěné kyselině dusičné, sloužil k přípravě dusičnanu titaničitého. K roztokům dusičnanů byl přidán hydroxid draselný s  $\text{pH} > 12$  a výsledná směs byla zpracována v reaktoru při mikrovlnných a hydrotermálních podmínkách 200 °C/1,4 MPa/30 min.

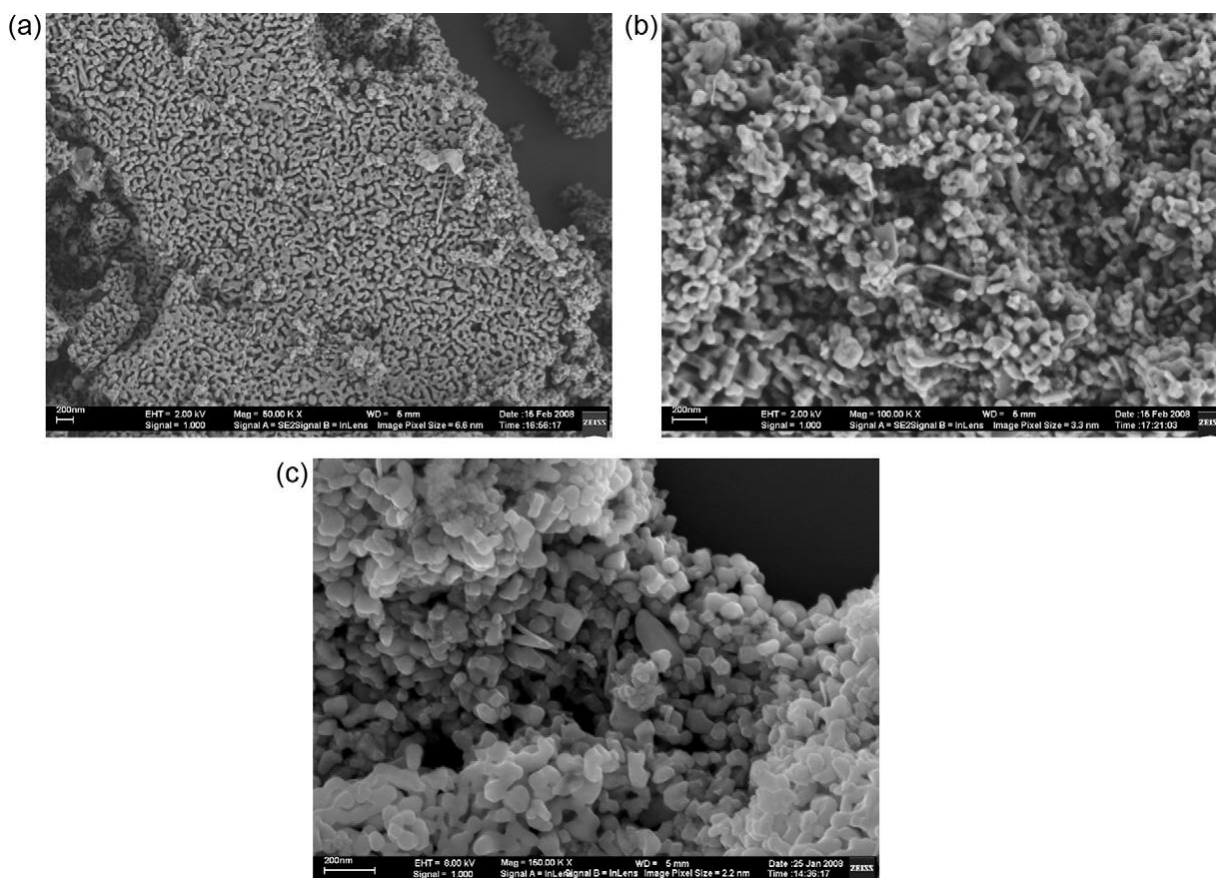
Ke krystalizaci BST prášku mohlo dojít rozpouštěcím a rekrystalizačním mechanismem podle reakce (9) [39].



Obr. 3.35 Morfologie částic  $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$  [39]

Obr. 3.35 [39] ukazuje sférické, málo aglomerované a rovnoměrně rozložené částice BST prášku, jejichž stejná velikost může být připisována značné nukleační rychlosti během krystalizace [39].

Další syntéza využívající mikrovlnných a hydrotermálních podmínek byla použita k získání homogenních nanočástic  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  o velikosti 40 – 80 nm [40]. Pro přípravu byl použit octan barnatý a chlorid strontnatý, které byly při 80 °C rozpuštěny v příslušném molárním objemu v destilované vodě obsahující 1 M roztok NaOH. Ke směsi byl pak za intenzivního míchání pomalu přidán chlorid titaničitý. Pro odstranění precipitátů byl výsledný homogenní roztok filtrován a umístěn do autoklávu umožňujícího mikrovlnný ohřev. Systém byl zahříván na 100, 110 a 130 °C po dobu 1 hodiny. Výsledný prášek byl promýván destilovanou vodou, filtrován a vysušen.



Obr. 3.36 Nanočástice prášku  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  syntetizované při: a) 100 °C, b) 110 °C, c) 130 °C [40]

Obr. 3.36 [40] ukazuje sférickou morfologii všech připravených částic  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$ . Nižší syntetizační teploty vedly k rovnoměrným, malým a aglomerovaným částicím, na druhou stranu, vyšší teploty vedly k větším, ale izolovaným částicím. Proto hydrotermální zpracování  $\text{Ba}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  v kombinaci s mikrovlnným zpracováním při 130 °C bylo určeno jako optimální pro získání rovnoměrných nanočástic BST s průměrnou velikostí 50 nm. U nízkoteplotně syntetizovaných částic nastala při nukleačním procesu větší aglomerace, což bylo způsobeno vyšší koncentrací hydroxidů ve směsi [40].

Informace získané z uvedených experimentálních postupů a výsledků ukazují, že pro přípravu prášků  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  s čistým fázovým složením a co nejmenšími a neaglomerovanými částicemi nelze využít mechano-chemické syntézy v pevné fázi. Při těchto syntézách vznikají hrubé částice a může docházet k tvorbě nežádoucích fází. Při následných vysokých kalcinačních a slinovacích teplotách dochází k růstu zrn a vzniká nehomogenní struktura. Proto je tato práce zaměřena na přípravu BST prášků pomocí precipitačních a sol-gel syntéz s využitím ultrazvukových, mikrovlnných a hydrotermálních podmínek, které díky vyšším teplotám, sníženým tlakům nebo rychlým ohřevům napomáhají vzniku nanokrystalických keramických částic. Tyto syntézy mohou vést ke vzniku částic o velikosti až jednotek nm, to však závisí na řadě faktorů, jako je pH roztoků, množství přítomné vody nebo použitým typem a množstvím katalyzátoru.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie

Pro přípravu keramických prášků byly použity tyto materiály:

- $Sr(C_2H_3O_2)_2$  (Aldrich, Německo)
- $Sr(C_2H_3O_2)_2 \cdot x H_2O$  (obsah  $SrO = 42,1 \%$ , výroba VUT, Brno)
- $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$  (99 %; Fluka, Německo)
- $SrCl_2 \cdot x H_2O$  (obsah  $SrO = 38,6 \%$ , výroba VUT Brno)
- $Ba(NO_3)_2$  (99 %; Lachema, Neratovice)
- $Ba(C_2H_3O_2)_2$  (99 %; Aldrich, Německo)
- $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$  (99 %; Penta, ČR)
- $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$  (99,5 %; Lach-Ner, Neratovice)
- $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$  (99,3 %; Lach-Ner, Neratovice)
- $NaOH$  (97 %; Onex, Rožnov p. Radhoštěm)
- $Ti(OC_3H_7)_4$  (98 %; Merck, spol.s r.o., Říčany)

### 4.2 Experimentální metody a postupy

Cílem diplomové práce bylo připravit keramický práškový materiál  $Ba_{0,70}Sr_{0,30}TiO_3$  (BST) s nanometrovými a neaglomerovanými částicemi a z něj poté BST objemovou keramiku o definovaném fázovém složení a morfologii. K tomu bylo využito syntéz v kapalném stavu na bázi precipitace a sol-gel metod s případným ultrazvukovým a hydrotermálním zpracováním. Pomocí REM pak byla u vzniklých prášků hodnocena morfologie, velikost a aglomerace částic. Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno fázové složení prášků a jejich chemické složení. Dle výsledků analýz byly vybrány vhodné vzorky prášků, které pak byly izostaticky lisovány, rozřezány a slinuty. Na připravené objemové keramice byla měřena nasákavost a po keramografické úpravě pozorována mikrostruktura pomocí REM.

#### 4.2.1 Syntézy BST prášků

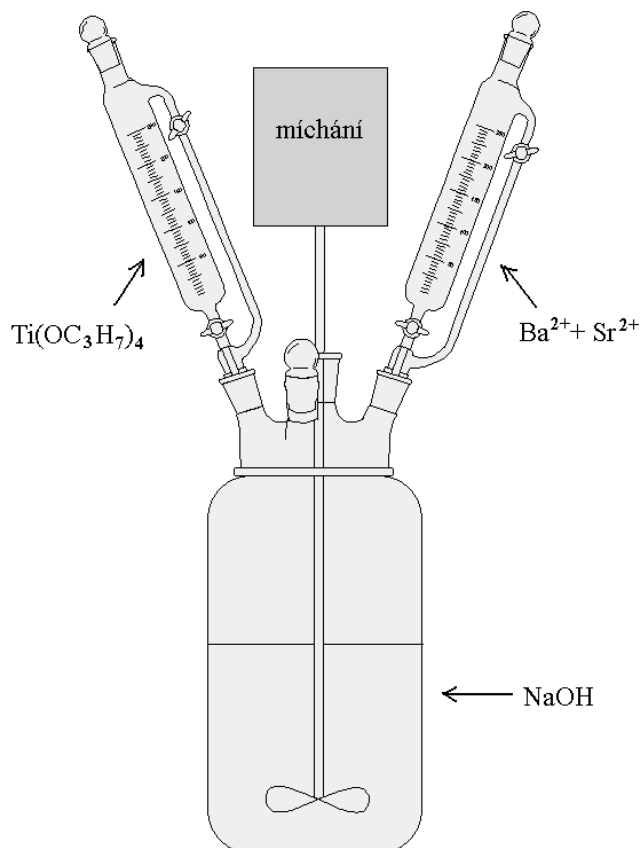
##### Precipitační syntézy

Pro přípravu BST prášku byly použity precipitační syntézy, označené V 2, V 3 a V 8. Použité reaktanty a kalcinační teploty produktů jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Reakční podmínky precipitačních syntéz

Označení syntézy	Zdroj $Ba^{2+}$	Zdroj $Sr^{2+}$	Zdroj $Ti^{4+}$	c ( $NaOH$ )	Kalcinační teplota
V 8	$m(BaCl_2) = 39,11 \text{ g}$	$m(SrCl_2 \cdot x H_2O) = 18,78 \text{ g}$	$m(Ti(OC_3H_7)_4) = 65,41 \text{ g}$	1 M	400 °C 500 °C 1000 °C
V 2	$m(BaCl_2) = 29,60 \text{ g}$	$m(SrCl_2 \cdot x H_2O) = 14,20 \text{ g}$	$m(Ti(OC_3H_7)_4) = 49,50 \text{ g}$	5 M	500 °C
V 3	$m(Ba(NO_3)_2) = 20,80 \text{ g}$	$m(SrCl_2 \cdot x H_2O) = 9,39 \text{ g}$	$m(Ti(OC_3H_7)_4) = 32,50 \text{ g}$	1 M	600 °C

Připravená směs chloridu barnatého a strontnatého byla pomocí magnetické míchačky rozpuštěna v 500 ml destilované vody. Dále byl připraven roztok NaOH rozpuštěním příslušného množství hydroxidu v 1,5 l destilované vody. Propoxid titaničitý byl smíchán s 200 ml etanolu. Vše pak bylo přelito do příslušných nádob aparatury dle schématu (obr. 4.1). K NaOH umístěnému v chemickém reaktoru byly za intenzivního míchání přikapávány oba roztoky zároveň s rychlostí takovou, aby došlo ke smíchání v přibližně stejnou chvíli. Produkt byl hodinu míchán a nechán přes noc stárnout. Dále byl promýván destilovanou vodou a odstřeďován do doby, dokud pH nekleslo na hodnotu přibližně 7. Poté byl produkt promyt třikrát etanolem a sušen nejdříve při 80 °C pro odpaření etanolu a na závěr při 100 °C. Následovala kalcinace při 400 – 1000 °C po dobu 6 hodin.



Obr. 4.1 Schéma aparatury pro přípravu BST precipitační syntézou

*Stanovení výtěžku srážením roztoků  $Ba^{2+}$  a  $Sr^{2+}$  soli:*

Pro stanovení výtěžku byla použita metoda, kdy byl reaktant převeden do vodného roztoku a poté srážen 0,1 molárním roztokem NaOH. Po promývání amoniakální vodou a etanolem byla vzniklá sraženina vysušena. Z výchozích a konečných hmotností po sušení byl vypočten praktický výtěžek reakce a srovnáním s teoretickým výtěžkem stanoveny reaktanty vhodné pro následné syntézy.

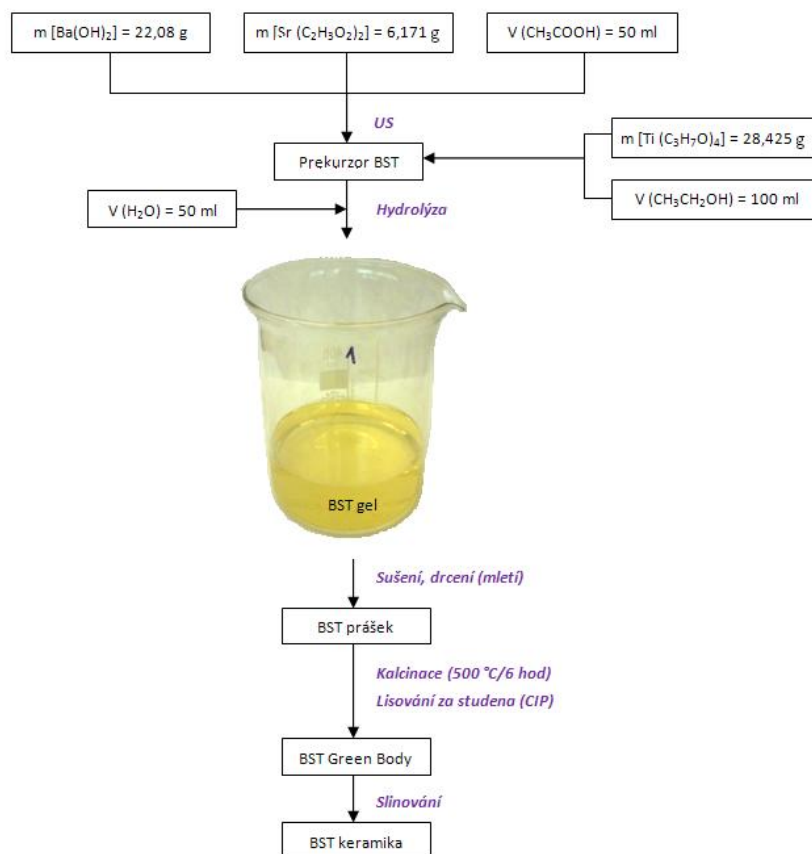
## Sol-gel syntézy

Pro přípravu BST prášku byly také použity sol-gel syntézy, označené V 4, V 5, V 6, V 7, V 9 a V 10. Použité reaktanty, kalcinační teploty a další zpracování (ultrazvukové US, solvotermální ST, solvotermální s mikrovlnným ohřevem MW/ST, mechano-chemické MCH) je uvedeno v tabulce 4.2.

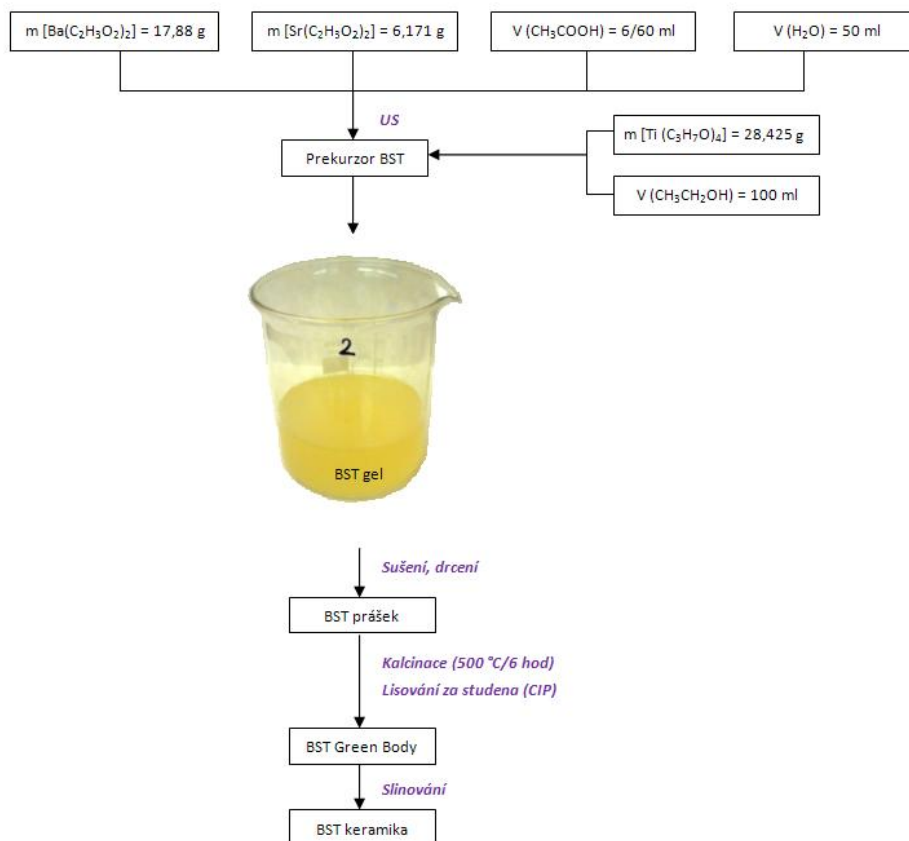
Tabulka 4.2 Reakční podmínky sol-gel syntéz

Označení syntézy	Zdroj $\text{Ba}^{2+}$	Zdroj $\text{Sr}^{2+}$	Zdroj $\text{Ti}^{4+}$	Kalcinační teplota	Jiné zpracování
V 4	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	600 °C 700 °C	US
V 5	$m(\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 17,88 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	600 °C	US
V 6	$m(\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 17,88 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	600 °C 700 °C	US
V 7	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	600 °C	US + MW/ST (150 °C/12 h)
V 9 - 1	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	500 °C 600 °C 1000 °C	US + ST (200 °C/48 h)
V 9 - 2	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	500 °C 600 °C	US + ST (200 °C/48 h)
V 10 - 1	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	500 °C 600 °C	US + MCH
V 10 - 2	$m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ = 22,08 g	$m(\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ = 6,17 g	$m(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$ = 28,43 g	500 °C	US

Syntézy V 4, V 7, V 9 a V 10 byly připraveny dle schéma na obr. 4.2 a syntézy V 5 a V 6 dle obr. 4.3. Pro syntézu V 5 a V 6 byly jako reaktanty použity octan barnatý a strontnatý, kdy octan strontnatý byl v kyselině octové nerozpustný. Pro jeho rozpuštění byla proto k základnímu roztoku octanů a kyseliny octové přidána voda, která nahrazuje množství vody hydrolyzující vznikající prekurzor při syntéze. Molární poměr kyseliny octové a propoxidu titaničitýho při syntéze V 5 byl 1 : 10 (6 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 28,43 g  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), při syntéze V 6 1 : 1 (60 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 28,43 g  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ).

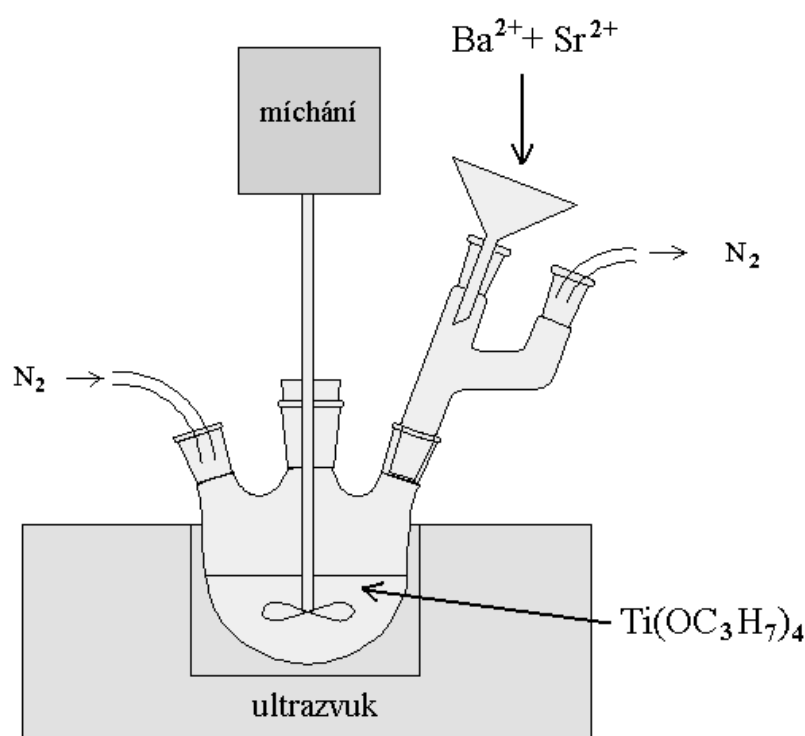


Obr. 4.2 Schéma přípravy BST keramiky V 4, 7, 9 a 10 syntézou



Obr. 4.3 Schéma přípravy BST keramiky V 5 a V 6 syntézou

Nejdříve byl připraven základní roztok  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  reaktantů rozpuštěných v kyselině octové (příp. i ve vodě – syntéza V 5, V 6). Propoxid titaničitý byl smíchán se 100 ml etanolu a nalit do baňky umístěné v ultrazvuku s  $\text{N}_2$  atmosférou (obr. 4.4). K roztoku umístěnému v baňce byl za intenzivního míchání přilít základní roztok obsahující zdroj  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  iontů. Po smíchání se nechala směs ještě 30 min působit v ultrazvuku. Produkty syntézy V 4, 5, 6 a 10 – 2 se nechaly přes noc stárnout a poté vysušit. Produkt připravený syntézou V 7 byl dále zpracován v solvotermálním reaktoru mikrovlnným ohřevem při 150 °C po dobu 12 hodin a produkt syntézy V 9 byl vystaven působení solvotermálních podmínek při 200 °C po dobu 48 hodin. Část vzorku syntézy V 9 byla jen jednou odstředěna, pro zachování pH 2 a označena jako V 9 – 2. Druhá část, označená V 9 – 1, byla promývána dokud pH vzorku nebylo neutrální. Oba vzorky byly poté vysušeny. Vzorek V 10 – 1 byl po syntéze v ultrazvuku mechano-chemicky mlet po dobu 4 hodin v etanolu a poté byl vysušen. Vzorek V 10 – 2 byl před zgelovatěním nalit do formy a poté sušen v exsikátoru.



Obr. 4.4 Nákres aparatury pro přípravu BST ultrazvukovou syntézou

#### *Termogravimetrická analýza:*

Tato metoda termické analýzy je založena na postupném ohřevu daných vzorků a sledování jejich hmotnostních změn během měnících se teplot. Prášky připravené syntézou V 4, V 5 a V 6 byly po vysušení kalcinovány postupně při teplotách od 500 °C do 1000 °C. Z postupného měření hmotností byl pozorován vliv teploty na chování obsažených organických složek ve vzorku.



#### 4.2.2 Analýza BST prášků

Před zpracováním práškového BST do objemové keramiky byly provedeny analýzy fázového složení a mikrostruktury. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Philips XL30 byla pozorována morfologie kalcinovaných prášků, velikost a aglomerace částic. Detektorem EDX byla vyhodnocena plošná, případně bodová analýza, a tím bylo ověřeno chemické složení práškových produktů.

Fázové složení a krystalografická struktura prášků byly zjištěny pomocí rentgenové difrakční analýzy na přístroji Philips PANalytical X'Pert. Ten využívá Debyeovy-Scherrerovy metody, kdy velké množství různě orientovaných krystalků (krystalitů) ve zkoumaných práškových materiálech zaujímá různé polohy vzhledem k dopadajícímu záření. Pro každý okamžik jsou některé polohy orientovány tak, že je pro určitou osnovu mřížkových rovin splněna Braggova rovnice. Pravděpodobnost splnění se pak zvyšuje otáčením vzorku. K difrakci dojde, pokud některá z osnov mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. Difraktogram je graf závislosti intenzity registrovaného rentgenového záření na dvojnásobku difrakčního úhlu ( $2\theta$ ).

#### 4.2.3 Tvarování a slinování BST keramik

Dle získaných výsledků analýz byly vybrány vhodné vzorky prášků pro zhotovení keramického produktu. Tyto vzorky byly nasypány do pryžové formy a metodou izostatického lisování za studena (CIP – Cold Isostatic Pressing) zhutněny tlakem 300 MPa po dobu 3 minut. Poté byly vzorky rozřezány na několik hranolů pro následující postupy. Slinování jednotlivých vzorků probíhalo v peci za podmínek uvedených v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Režimy slinování jednotlivých vzorků

Označení vzorku	Rychlost ohřevu [°C/min]	Teplota [°C]/ doba [hod]
V 4	5	1400/1
V 5	5	1400/1
V 5	5	1500/2
V 6	5	1400/1
V 7	5	1400/1
V 8	5	1400/1
V 9 – 1	5	1400/1
V 9 – 2	5	1400/1
V 10 – 1	5	1400/1
V 10 – 2	5	1400/1

#### 4.2.4 Měření hustoty a pórovitosti BST keramik

Pro měření hustoty a pórovitosti slinutých hranolů byla použita Archimedova metoda nasákavosti (ČSN EN 623-2). K vážení vzorků s přesností na 0,0001 g byly použity analytické váhy Mettler AG 64 s úpravou pro měření pod vodou (obr. 4.5).



Obr. 4.5 Váhy Mettler AG

Nejdříve byly vzorky vysušeny pod infralampou a zváženy pro zjištění hmotnosti  $m_1$ . Vysušené vzorky byly vakuovány v exsikátoru, zality destilovanou vodou a znovu vakuovány. Pokud by vzorky obsahovaly otevřené póry, došlo by touto cestou k nasáknutí vody. Zvážení vzorků umístěných pod hladinou misky s vodou na vahách byla určena hmotnost  $m_2$ . Hmotnost  $m_3$  byla získána osušením povrchu vzorku filtračním papírem a zvážení bez přebytké vody.

Pomocí teoretické hustoty daných keramik a zjištěných hodnot hmotností lze stanovit relativní hustotu ( $\rho_{rel}$ ) a relativní podíl uzavřených ( $V_{Crel}$ ) a otevřených ( $V_{Orel}$ ) pórů (rovnice 10, 11, 12):

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (10)$$

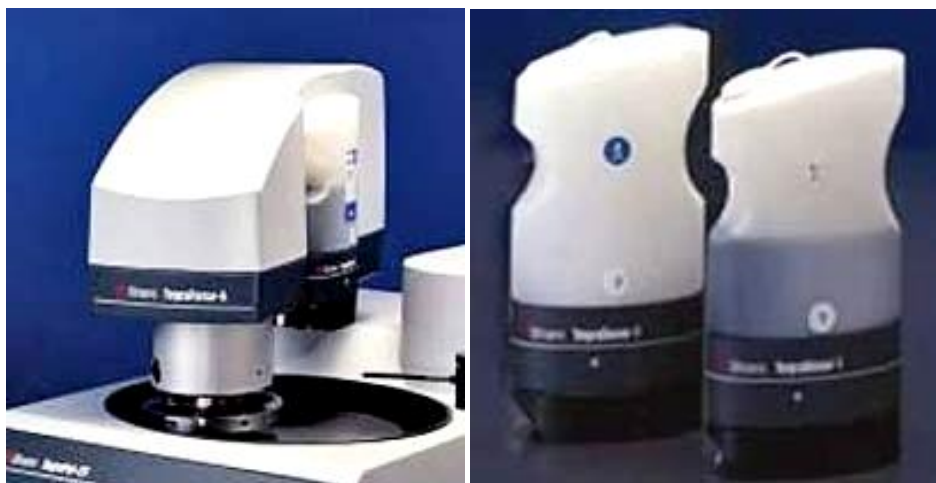
$$V_{Crel} = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100 - \rho_{rel} \quad [\%] \quad (11)$$

$$V_{Orel} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad [\%] \quad (12)$$

#### 4.2.5 Mikrostruktura BST keramik

##### *Keramografie:*

Pro studium mikrostruktury byly slinuté vzorky zasypané v kovové formě do polystyrenových granulí a umístěny do sušárny BINDER při 210 °C/1,5 hod. Polystyren se tak roztavil do tvaru disku se zalitým vzorkem, což usnadňuje manipulaci během broušení a leštění. Vzorky pak byly broušeny a leštěny pomocí přístroje TegraPol-25 s leštící hlavou Tegra Force-5 (obr. 4.6), pracující se stlačeným vzduchem (0,6 MPa). Podmínky při broušení a leštění jsou uvedeny v tabulce 4.4.



Obr. 4.6 Přístroj TegraPol-25 pro broušení a leštění keramických vzorků s diamantovou suspenzí [41]

Tabulka 4.4 Postup broušení a leštění daných vzorků

	Prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1.	Kotouč MD Piano 120 (voda)	120	300	30	6
2.	Kotouč MD Piano 220 (voda)	220	300	25	4
3.	Plátno MD DAC 9 (suspenze DiaPro)	9	150	20	20
4.	Plátno MD DAC 9 (suspenze DiaPro)	9	150	15	10
5.	Plátno MD DAC 3 (suspenze DiaPro)	3	150	20	20
6.	Plátno MD DAC 3 (suspenze DiaPro)	3	150	15	10
7.	Plátno MD DAC 3 (suspenze DiaPro)	3	150	10	10
8.	Plátno MD DAC 1 (suspenze DiaPro)	1	150	15	10
9.	Plátno MD DAC 1 (suspenze DiaPro)	1	150	10	10

Pro vypreparování vzorků z polystyrenu byly disky znovu ohřány na 210 – 215 °C a poté očištěny v ultrazvukové pračce v prostředí xylenu. Pro zvýraznění hranic zrn byly vzorky slinované v peci tepelně leptány při teplotě 1350 °C 7 minut s rychlostí ohřevu 20 °C/min.

Pro zvidivění povrchu leštěných vzorků byly vzorky napařeny vrstvou slitiny zlato – paladium. Mikrostruktura takto připravených vzorků byla studována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Philips XL30, kdy bylo zhotoveno několik fotografií slinutých vzorků. Tyto snímky byly použity pro vyhodnocení střední velikosti zrna pomocí lineární průsečíkové metody dle ČSN EN 623-3, kdy se zkonstruuje na každé fotografii 5 náhodně orientovaných úseček, vyhodnotí se počet protnutých hranic zrn na jednotlivých úsečkách a přepočtením měřítka se dopočítá průměrná velikost zrna.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Syntézy BST prášků

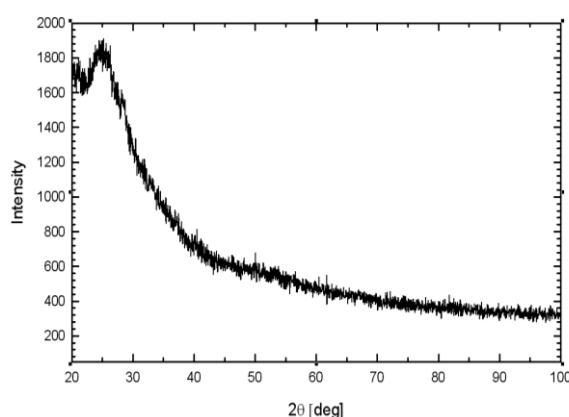
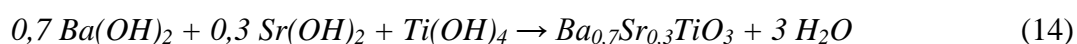
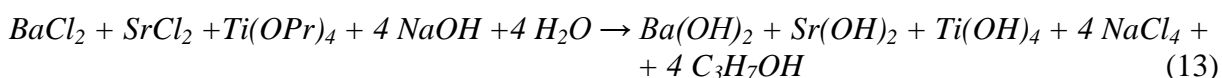
#### Precipitační syntézy

Fázové složení prášků připravených precipitačními syntézami bylo zjišťováno pomocí RTG analýzy. Výsledky, uvedené v tabulce 5.1, ukazují fázové složení syntetizovaných prášků.

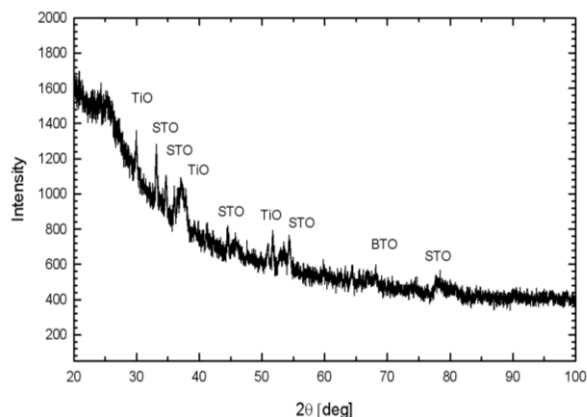
Tabulka 5.1 Fázové složení práškových produktů

Označení vzorku	Kalcinační teplota	Fázové složení
V 8	400 °C	Amorfní
V 8	500 °C	Amorfní
V 8	600 °C	Amorfní
V 8	1000 °C	BTO + STO + TiO <sub>2</sub>
V 3	600 °C	TiO <sub>2</sub>
V 2	500 °C	BST + TiO <sub>2</sub>

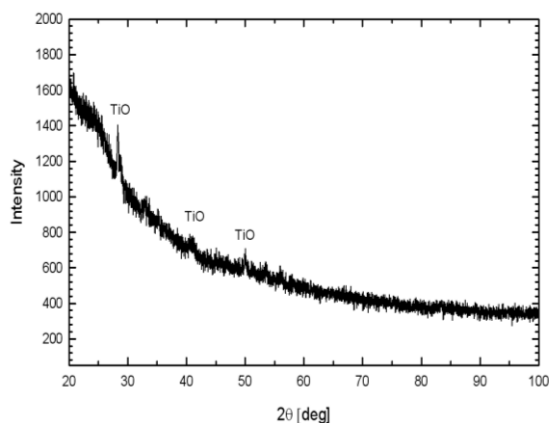
Prášek připravený syntézou V 8 vykazoval amorfní fázové složení při kalcinačních teplotách 400 °C, 500 °C a 600 °C (obr. 5.1). Při kalcinační teplotě 1000 °C obsahoval vícefázovou směs BaTiO<sub>3</sub> (BTO), SrTiO<sub>3</sub> (STO) a s převahou TiO<sub>2</sub> (TiO) (obr. 5.2). Pro syntézu V 3 byl BaCl<sub>2</sub> nahrazen Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, což vedlo k precipitaci čistého TiO<sub>2</sub> (obr. 5.3). Z výsledků vyplývá, že při reakčních podmínkách syntézy V 8 a V 3 nedošlo k úplnému vysrážení Sr<sup>2+</sup> a Ba<sup>2+</sup> iontů a následnému vzniku BST tak, jak předpokládá rovnice (13) a (14). Proto byla při syntéze V 2 použita 5x vyšší koncentrace báze – 5 M NaOH. Touto syntézou vznikl prášek, který po kalcinaci obsahoval BST a TiO<sub>2</sub> (obr. 5.4).



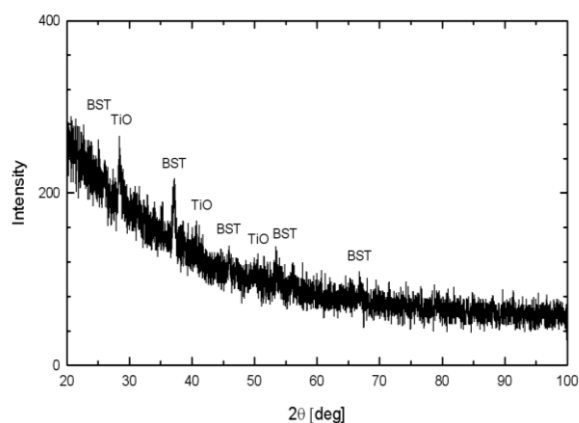
Obr. 5.1 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V 8 při kalcinační teplotě 500 °C



Obr. 5.2 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V 8 při kalcinační teplotě 1000 °C

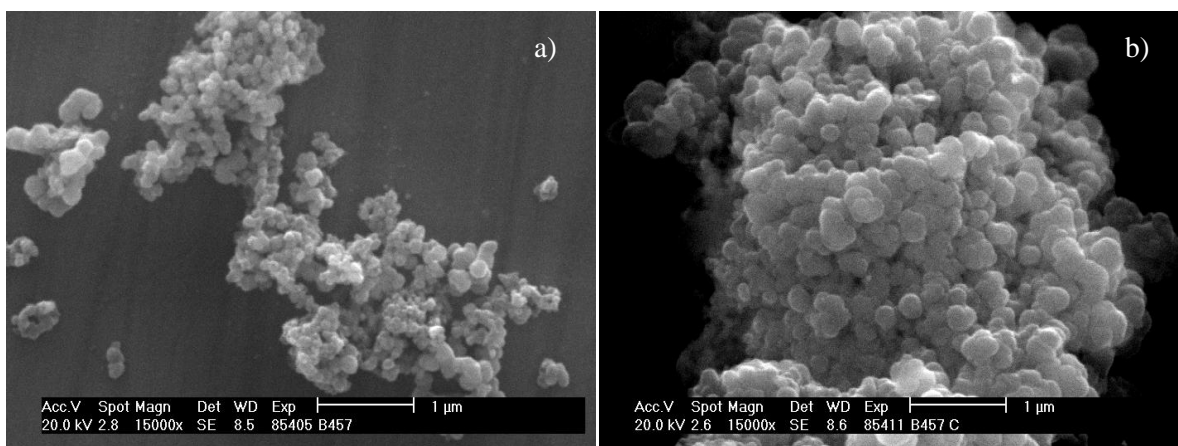


Obr. 5.3 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V 3 při kalinační teplotě 600 °C



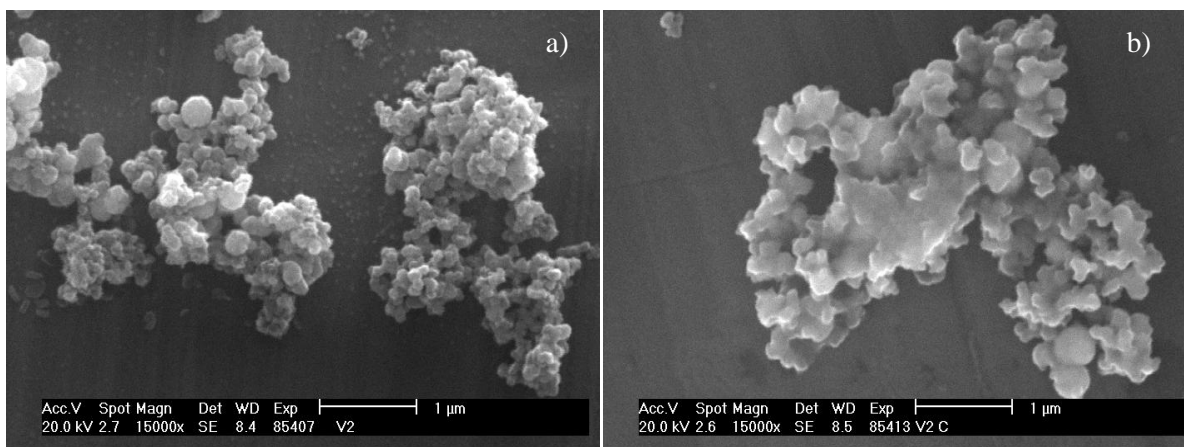
Obr. 5.4 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V 2 při kalinační teplotě 500 °C

Mikrostruktura připravených prášků v sušeném a kalcinovaném stavu je vidět na obr. 5.5 – 5.7.



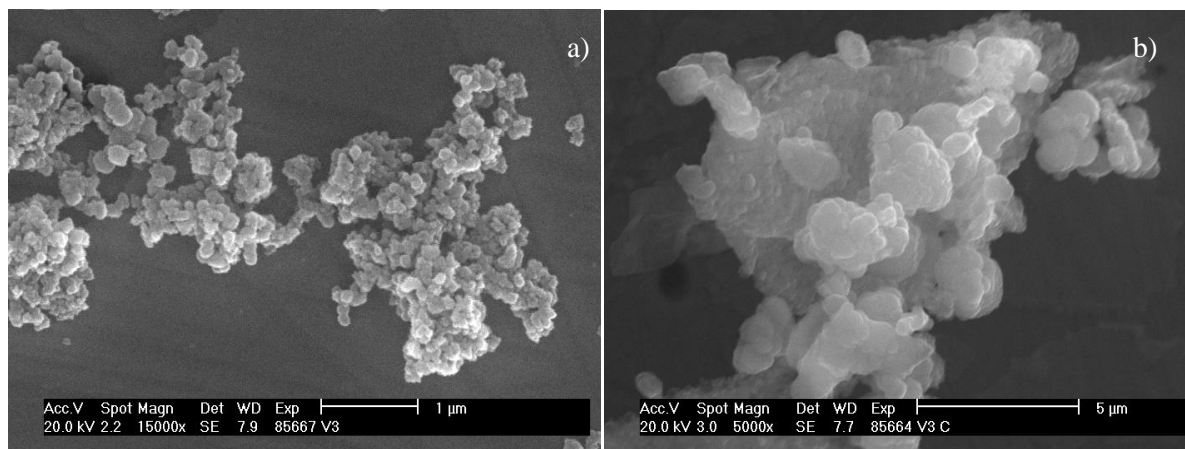
Obr. 5.5 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 8: a) v sušeném stavu, b) po kalinaci

Částice připravené syntézou V 8 byly v sušeném stavu mírně aglomerované a nepravidelného tvaru s velikostí v rozmezí 100 až 250 nm (obr. 5.5). Při kalinaci došlo k růstu částic až na velikost okolo 500 nm a současně k tvorbě aglomerátů.



Obr. 5.6 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 2: a) v sušeném stavu, b) po kalinaci

Částice připravené syntézou V 2 měly v sušeném stavu srovnatelnou strukturu jako částice prášku V 8. Mírně aglomerované částice měly velikost okolo 200 nm (obr. 5.6). Při kalcinaci se tvořily aglomeráty mírně naslinutých částic.



Obr. 5.7 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 3: a) v sušeném stavu, b) po kalcinaci

Částice prášku V 3 byly mírně aglomerované s velikostí přibližně 200 nm. Při kalcinaci došlo k růstu některých částic až do velikosti 1 μm. Částice byly naslinuté a silně aglomerované (obr. 5.7).

Z uvedených výsledků vyplývá, že reakční podmínky (typ soli a pH prostředí) neměly výrazný vliv na velikost a tvar částic produktů. Částice byly pravidelného tvaru a měly velikost v řádu 100 – 200 nm, což je perspektivní velikost pro přípravu jemnozrnné keramiky, nicméně čisté fázové složení kalcinovaných prášků je základním předpokladem k jejich dalšímu využití v oblasti feroelektrických aplikací.

Pro zjištění poměrů Ba-Sr-Ti byla provedena u precipitovaných prášků analýza chemického složení, uvedená v tabulce 5.2.

Tabulka 5.2 Chemické složení práškových produktů precipitací

Vzorek	Ba [mol %]	Sr[mol %]	Ti [mol %]	O [mol %]
V 8	4,21	4,30	31,06	60,43
V 3	7,10	5,22	30,31	57,37
V 2	8,85	6,17	28,84	56,14

Analýza chemického složení prokázala jiné chemické složení, než by odpovídalo  $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  připravenému v přesných molárních poměrech (Ba = 16 %, Sr = 4 %, Ti = 20 %, O = 60 %) a potvrdila, že v relativně silném bazickém prostředí k vysrážení všech reaktantů, zejména  $\text{Ba}^{2+}$  iontů, nedošlo.

Pro stanovení praktického výtěžku srážení byly, za stejných reakčních podmínek (1 M a 5 M NaOH) jako syntézy V 8, V 3 a V2, sráženy vodné roztoky  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{Sr}^{2+}$  soli individuálně. Výsledky, které jsou shrnuty v tabulce 5.3, ukazují, že v žádném případě nebylo vysráženo 100 % teoretického výtěžku daného hydroxidu. Nejvyšší výtěžnost měl při koncentraci 1 M NaOH roztok octanu strontnatého (70 – 82 %) a nejnižší barnaté soli (5 – 16 %). To odpovídá výsledkům chemického složení uvedeným v tabulce 5.2, ze kterých je jasné, že barnatých iontů bylo v produktu méně, než bylo předpokládáno pro vznik stechiometrického BST. To je primárně způsobené přirozeně rostoucí rozpustností kationtů prvků 2. A skupiny od Be k Ba. Rozdíly v rozpustnosti tak ovlivnily míru precipitace.

Se vzrůstajícím pH (s vyšší koncentrací NaOH) výtěžek precipitace rostl, nicméně 100 % nebyl. To je důvod vzniku vícefázových produktů syntéz. Je známo, že klíčovým parametrem precipitace z roztoku je stupeň přesycení, který je dán součinem rozpustnosti. Minimální rozpustnost je pak pro precipitaci optimální. Rozpustnost je možné kromě koncentrace ovlivnit teplotou, pH a typem rozpouštědla. U hydroxidů rozpustnost klesá s rostoucím pH roztoku, proto bylo při vyšším pH dosaženo vyššího výtěžku a také syntézou V 2 většího množství BST fáze. Vznik jednofázového BST produktu by v tomto případě precipitace mohl být vázán na významné zvýšení koncentrace srážedla nebo použití dalšího reaktantu, který snižuje rozpustnost  $Ba^{2+}$  a  $Sr^{2+}$  solí. To by však mohlo zvýšit náročnost dalšího technologického postupu zpracování prášku (čištění a kalcinace).

Tabulka 5.3 Výpočet výtěžku srážecí reakce použitých reaktantů

Reaktanty	c (NaOH)	Výtěžek vztahený k teoretické výtěžnosti [%]
$Sr(C_2H_3O_2)_2$	1 M	70,60
$Sr(C_2H_3O_2)_2 \cdot x H_2O$	1 M	82,14
$SrCl_2 \cdot 6 H_2O$	1 M	60,53
$SrCl_2 \cdot x H_2O$	1 M	34,30
$SrCl_2 \cdot x H_2O$	5 M	62,57
$Ba(NO_3)_2$	1 M	16,43
$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	1 M	5,32
$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	5 M	33,11

Z důvodů výše uvedených nedostatků precipitačních syntéz (vznik vícefázového produktu) byly pro další přípravu BST prášků použity sol-gel metody předpokládající nanometrovou velikost částic a čisté fázové složení.

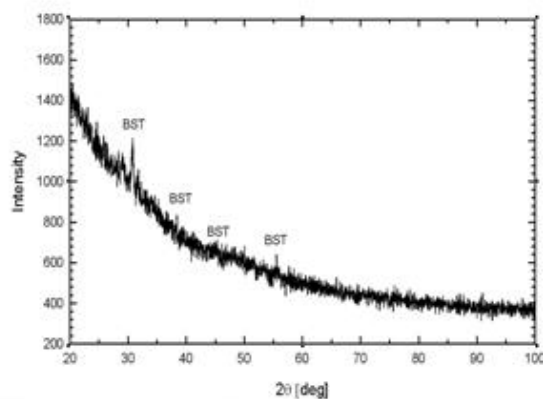
### Sol-gel syntézy

Výsledky, uvedené v tabulce 5.4, ukazují fázové složení prášků připravených sol-gel metodou.

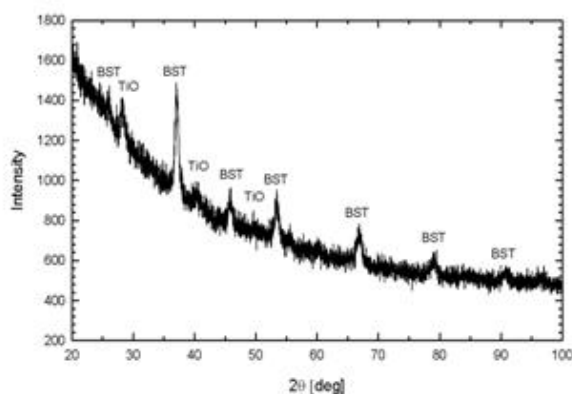
Tabulka 5.4 Fázové složení práškových produktů

Označení vzorku	Kalcinační teplota	Fázové složení
V 4	600 °C	BST
V 5	600 °C	BST + $TiO_2$
V 6	600 °C	BST + $TiO_2$
V 7	600 °C	BST
V 9 - 1	600 °C	Amorfní
V 9 - 1	1000 °C	BTO + $TiO_2$
V 9 - 2	600 °C	BST
V 10 - 1	600 °C	BST

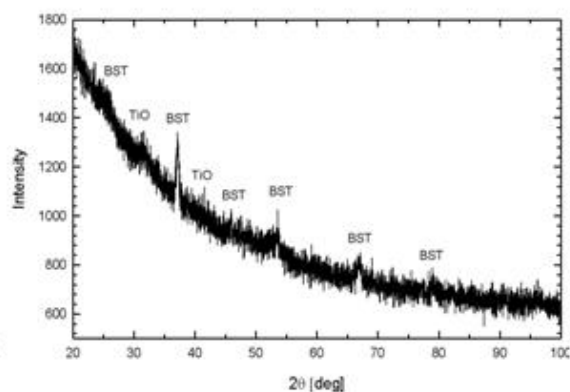
Rentgenová difrakční analýza ukázala, že prášky připravené syntézou V 4 (obr. 5.8) měly čisté fázové složení odpovídající BST. Syntézami V 5 (obr. 5.9) a V 6 (obr. 5.10) byly připraveny prášky BST s malou příměsí  $TiO_2$ .



Obr. 5.8 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V4



Obr. 5.9 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V 5



Obr. 5.10 Rentgenové spektrum prášku vzniklého syntézou V6

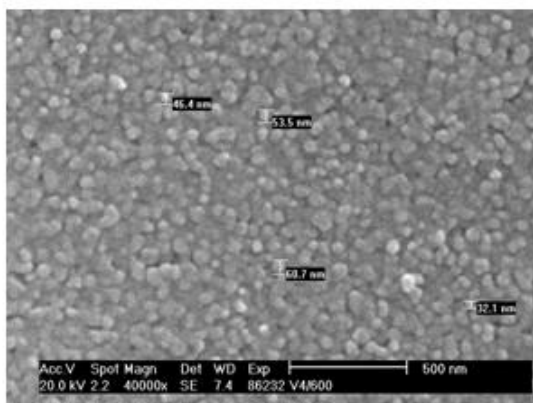
Tabulka 5.5 Chemické složení práškových produktů

Vzorek	Ba [mol %]	Sr[mol %]	Ti [mol %]	O [mol %]
V 4	8,92	5,06	23,54	62,48
V 5	8,99	5,19	19,01	66,81
V 6	7,71	4,73	19,25	68,31
BST Kom.	7,03	13,36	26,58	53,03
BST Kom. Teoret. složení	10,00	10,00	20,00	60,00

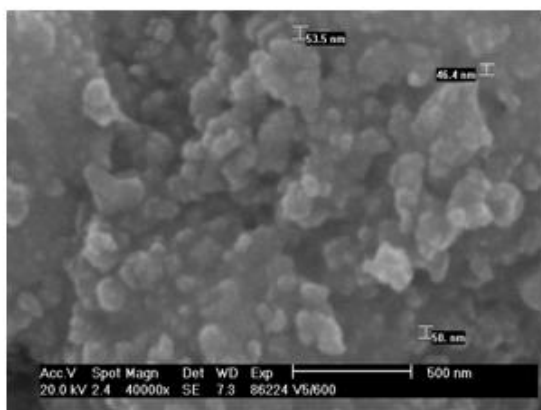
Analýza chemického složení vzniklých BST prášků je uvedena v tabulce 5.5. Bylo zjištěno, že teoretického poměru (Ba = 16 %, Sr = 4 %, Ti = 20 %, O = 60 %) nebylo dosaženo ani v případě (dle RTG analýzy) fázově čistého BST (V 4). Analýzou komerčního produktu  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  (viz tabulka 5.5) se ukázalo, že EDX analýza chemického složení nebyla pro naše vzorky vhodná – ukázala nepřesné výsledky při analýze standardu (viz srovnání výsledku analýzy s předpokládaným složením v tabulce 5.5).



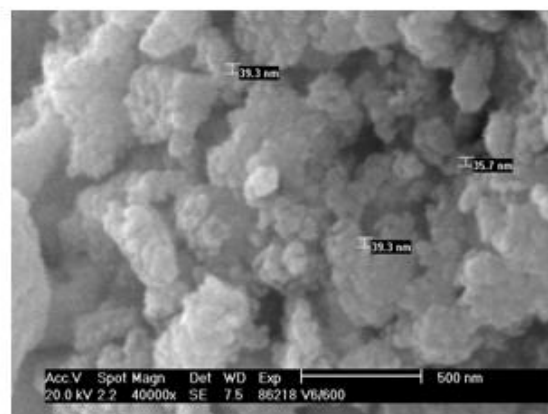
Morfologie částic prášků BST připravených sol-gel metodou jsou ukázány na obr. 5.11 – 5.13.



Obr. 5.11 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 4 po kalcinaci



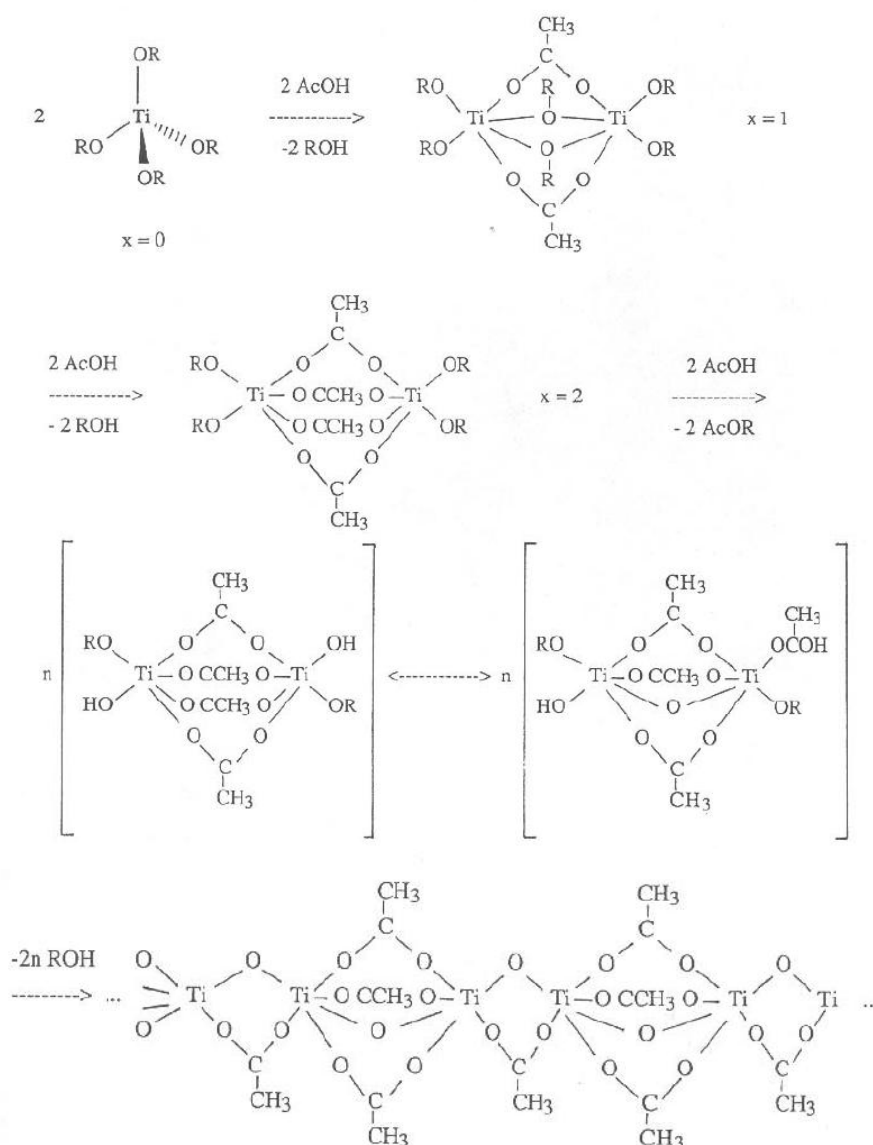
Obr. 5.12 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 5 po kalcinaci



Obr. 5.13 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 6 po kalcinaci

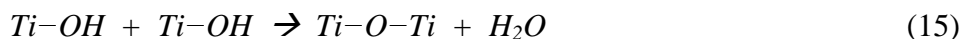
Syntézou V 4 byly připraveny pravidelné kulové částice s velikostí přibližně 50 nm (viz obr. 5.11). Sušením a kalcinací došlo k výrazné aglomeraci částic a jejich naslinutí. Srovnatelné částice byly připraveny syntézou V 5 a V 6, jejich velikost se pohybovala kolem 50 nm a byly silně aglomerované (viz obr. 5.12 a 5.13).

Vliv množství použité kyseliny octové (AcH) a postupu přidávání reaktantů na sol-gel proces je patrný ze vzhledu připravených BST gelů (viz obr. 5.15). Po stárnutí hydrolyzovaného BST prekurzoru vznikl u syntézy V 4 (molární poměr AcH/propoxid  $\text{Ti}^{4+}$ :  $x = 10$ ) průhledný gel, což naznačuje malé částice molekulových rozměrů - nerozptylující světlo (obr. 5.15a).



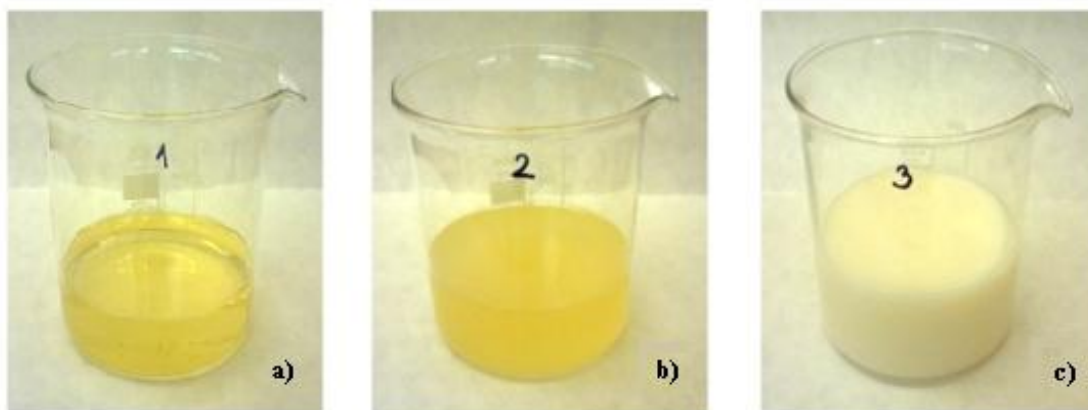
Obr. 5.14 Vliv množství přidané AcH k reakci s alkoxidem titaničitým [42]

Gel byl pravděpodobně tvořen polymerním řetězcem vzniklým na základě reakce popsané schématem na obr. 5.14 [42]. Tento mechanismus byl navržen na základě následujícího experimentálního postupu: kyselina octová (AcH) byla přidána k alkoxidu  $\text{Ti}^{4+}$  a následně byla přidána voda. Dané schéma popisuje sol-gel proces čistého  $\text{TiO}_2$  a je z něj patrný vliv množství reagující kyseliny octové na strukturu produktu (molární poměr AcH/propoxid  $\text{Ti}^{4+}$ :  $x = 1 - n$ ). Kyselina octová působí při  $x = 1 - 2$  jako dvojvazný můstkující ligand a vytváří se tak dimer se dvěma centrálními atomy  $\text{Ti}^{6-}$  mocentstvím. Další přídavek kyseliny octové spojuje stejným způsobem - můstkováním tyto dimery v polymerní řetězec. Kyselina octová svým účinkem zpomaluje následnou hydrolýzu přidáním vody. Molekuly vody musí narušit octanové můstky za vzniku hydroxyskupin (rovnice (15)) a polymerní řetězec se tak rozdělí na jednotlivé části. Ty pak kondenzují a tvoří stabilní síť oxidu titaničitého, ve které je jen malá část octanových skupin vázána k titanu [42].



Lze předpokládat, že uvedený mechanismus je použitelný pro naši syntézu zahrnující nejen kyselinu octovou, ale i strontnaté a barnaté soli. Strontnaté a barnaté soli tak byly při sol-gel procesu pravděpodobně zahrnuty na molekulární úrovni do polymerního prekursoru popsaného ve schématu a hydrolýzou a kondenzací pak vznikl prekursor pro BST.

Kromě molárního poměru kyseliny octové/propoxid  $\text{Ti}^{4+}$  se jako klíčový parametr pro typ vzniklého gelu ukázal postup přidávání reaktantů. Syntézou V 5 vycházející ze stejných reaktantů a jejich množství, avšak s pozměněným postupem dávkování: současné přidání kyseliny octové, octanů a vody, byl připraven průsvitný gel (obr. 5.15b). Ten byl tvořen částicemi kolodních rozměrů ( $> 10 \text{ nm}$ ), které rozptylují světlo. V tomto případě patrně došlo k částečné hydrolýze propoxidu dříve, než nastal účinek kyseliny octové a došlo vedle vzniků dimerů také k částečnému vysrážení hydroxidu titaničitého. To také mohlo být příčinou vícefázového složení. Syntézou V 6 (molární poměr  $\text{AcH}/\text{propoxid } \text{Ti}^{4+}$ :  $x = 1$ ) vznikl neprůhledný gel (obr. 5.15c). To bylo pravděpodobně způsobeno minimálním působením nedostatečného množství kyseliny octové na sol-gel proces a přímou hydrolýzou propoxidu titaničitého vodou. Z uvedených výsledků je jasné, že pro přípravu homogenního prekursoru BST je nutný postup dle syntézy V 4.

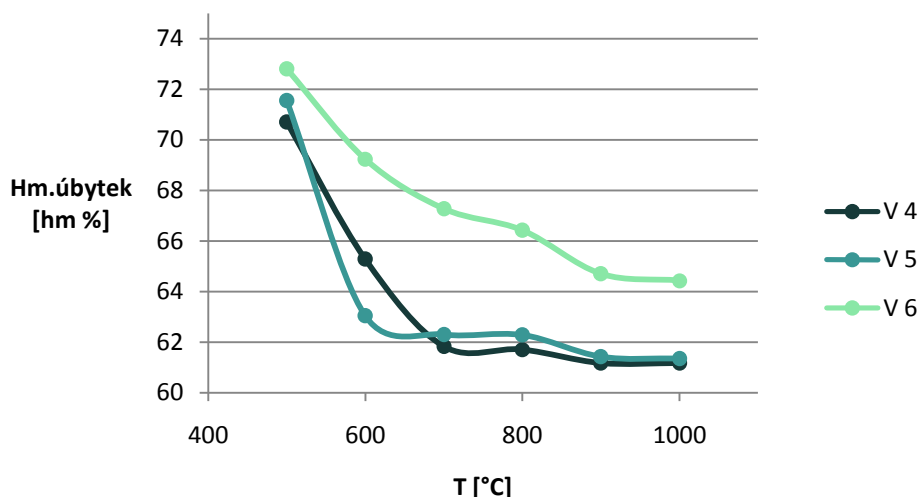


Obr. 5.15 BST gely vzniklé syntézou: a) V 4, b) V 5, c) V 6

Pro zjištění vhodné kalcinační teploty prášků připravených sol-gel syntézami V 4, V 5 a V 6 byla provedena termogravimetrická analýza. Výsledky hmotnostních úbytků při postupném zvyšování kalcinační teploty jsou uvedeny v tabulce 5.6. Z hmotností vypočtené procentuální hmotnostní úbytky byly zaneseny do grafu v závislosti na teplotě (obr. 5.16).

Tabulka 5.6 Hmotnostní úbytky sol-gel prášků při kalcinaci

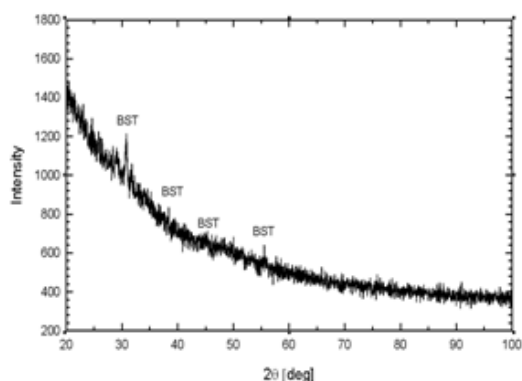
Gel	Navážka [g]	m [g] pokalc. 500 °C/6 h	m [g] pokalc. 600 °C/6 h	m [g] pokalc. 700 °C/6 h	m [g] pokalc. 800 °C/6 h	m [g] pokalc. 900 °C/6 h	m [g] pokalc. 1000 °C/6 h
V 4	4,3	3,0	2,8	2,7	2,6	2,6	2,6
V 5	4,1	2,9	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5
V 6	4,5	3,3	3,1	3,0	3,0	2,9	2,9



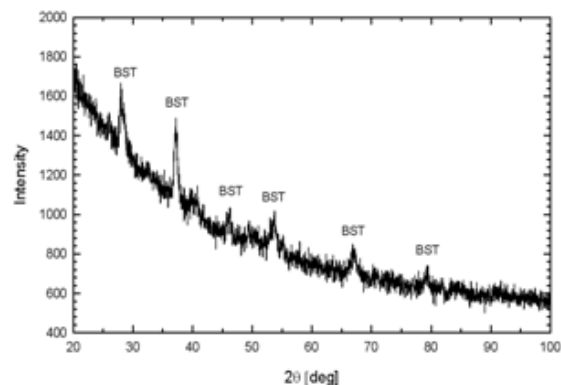
Obr. 5.16 Závislost úbytku hmotnosti prášků V 4, V 5 a V 6 na kalcinační teplotě

Z grafu závislosti hmotnostního úbytku na kalcinační teplotě je vidět, že nejvyšší úbytek byl při teplotách do 700 °C. Při těchto teplotách dochází k rozkladu organických látek, zejména zbytků kyseliny octové. Ze závislosti je také patrný nižší obsah organických látek v produktu V 6 (10 x menší molární objem kyseliny octové), oproti V 4 a V 5. Kalcinační teplota 600 °C byla tedy optimální pro získání práškového produktu vhodného k dalšímu zpracování na objemovou keramiku (z hlediska čistoty fázového složení). Při teplotách vyšších než 600 °C – 700 °C nebyl pozorován významný hmotnostní úbytek produktu.

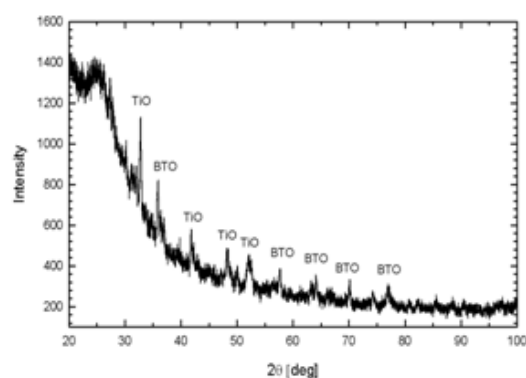
Z výsledků je vidět, že sol-gel syntézami byly připraveny nanometrové pravidelné částice, které však byly silně aglomerovány. Aglomerace mohla nastat již při sušení nedokonale rozdrceného gelu a dále při kalcinaci. Další experimenty byly tedy zaměřeny na snížení aglomerace částic sol-gel produktů a to jednak využitím hydrotermálního zpracování pro podpoření kalcinace a dále mechanického mletí sušeného gelu a kalcinovaného prášku pro podpoření deaglomerace. Pro tato zpracování byl vybrán typ produktu získaný syntézou V 4 z důvodu vzniku čistého fázového složení a předpokládané velikosti částic v jednotkách nanometrů.



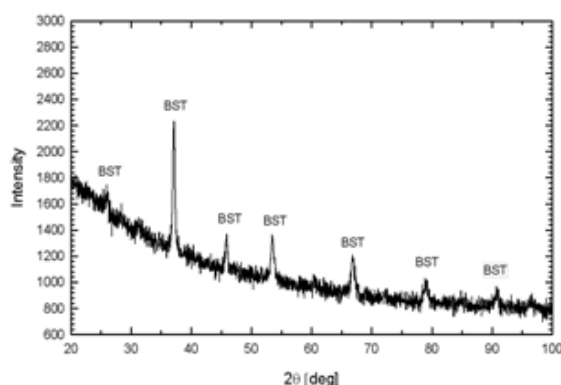
Obr. 5.17 Rtg spektrum prášku vzniklého syntézou V 7 po kalcinaci při 600 °C



Obr. 5.18 Rtg spektrum prášku vzniklého syntézou V 9-2 po kalcinaci při 600 °C

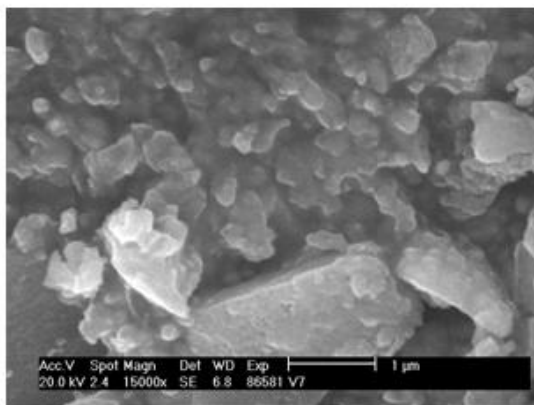


Obr. 5.19 Rtg spektrum prášku vzniklého syntézou V 9-1 po kalcinaci při 1000 °C

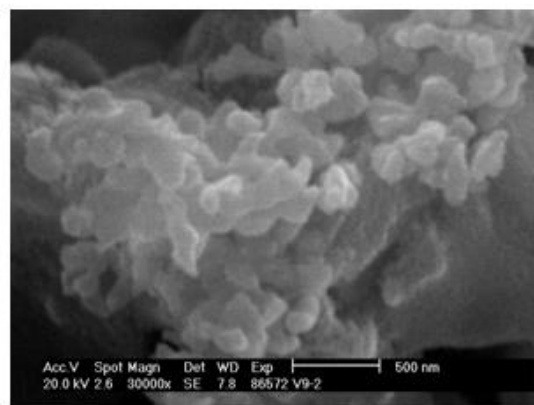


Obr. 5.20 Rtg spektrum prášku vzniklého syntézou V 10-1 po kalcinaci při 600 °C

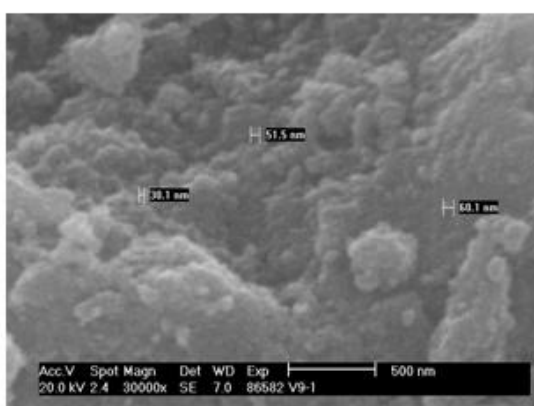
Syntézou V 7 byl připraven gel, který byl po dispergaci v etanolu solvotermálně (s mikrovlnným ohřevem) zpracován při 150 °C/12 h. Fázová analýza ukázala, že produkt byl po zpracování amorfni a až po kalcinaci na 600 °C byla v produktu analyzována BST fáze (viz obr. 5.17). Zintenzivnění solvotermálních podmínek (200 °C/48 h) syntézy V 9 - 1 a V 9 - 2 nepřispělo ke vzniku krystalického produktu přímo při zpracování a BST fáze byla zjištěna v produktu V 9 - 2 kalcinovaném při 600 °C (viz obr. 5.18). Pokud byl produkt V 9 po solvotermálním zpracování promyt destilovanou vodou do neutrální hodnoty pH (označen jako V 9 - 1) bylo RTG analýzou zjištěno vícefázové složení, a to BTO a TiO<sub>2</sub> (viz obr. 5.19). Promýváním patrně došlo k rozpuštění a vymytí sloučenin stroncia a vzniku sloučenin obsahujících pouze titan a barium. Výsledek naznačuje, že solvotermální podmínky nejsou dostatečné pro vznik finální BST fáze a došlo pouze ke vzniku meziproduktu, který se při vyšších kalcinačních teplotách formoval ve výslednou BST fázi, tak jako v případě produktu V 9 - 2.



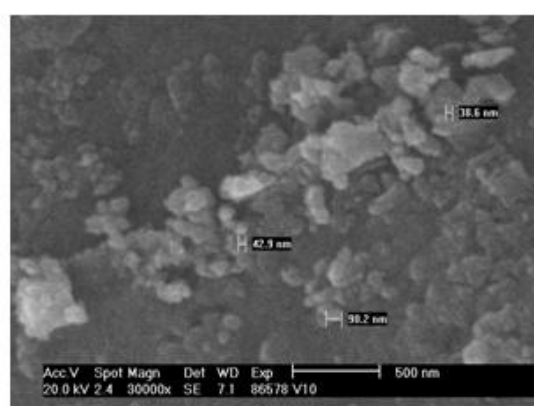
Obr. 5.21 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 7 po kalcinaci



Obr. 5.22 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 9-2 po kalcinaci



Obr. 5.23 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 9-1 po kalcinaci



Obr. 5.24 Mikrostruktura BST prášku připraveného syntézou V 10-1 po kalcinaci

Solvotermální zpracování s mikrovlnným ohřevem produktu syntézy V 7 vedlo ke vzniku nepravidelně aglomerovaných a naslitutých částic o velikosti 45 – 100 nm, srovnatelných s částicemi předchozích sol-gel syntéz (obr. 5.21).

Na obr. 5.22 je vidět mikrostruktura prášku připraveného sol-gel syntézou s následným solvotermálním zpracováním při vyšší teplotě a po delší čas než V 7 (200 °C/48 h). Je vidět, že intenzivní solvotermální podmínky mohly mít vliv na morfologii částic. Částice byly aglomerované, pravidelného tvaru, ale po kalcinaci byla jejich velikost větší v porovnání s předchozími částicemi a pohybovala se v rozmezí 100 – 450 nm. Částice připravené syntézou V 9 – 1 s následným solvotermálním zpracováním při 200 °C/48 h a promytím do neutrálního pH byly výrazně aglomerované a jejich velikost byla v rozmezí 30 – 60 nm (obr. 5.23). Vzhledem k těmto výsledkům je pravděpodobné, že vznik relativně větších částic produktu V 9 - 2 nesouvisí přímo se solvotermálními podmínkami, ale spíše s kalcinací produktu.

Pro podpoření deaglomerace byl gel - produkt syntézy V 10 (ozn. V 10 - 1) po vysušení mechanicky pomlet a poté kalcinován. Na fázové složení toto zpracování nemělo vliv. Vznikl, stejně jako v předchozích případech, po kalcinaci na 600 °C jednofázový produkt BST (viz obr. 5.20). Částice s velikostí od 40 do 90 nm byly však aglomerované a aglomeráty rozbité do nepravidelných tvarů (obr. 5.24). Tyto výsledky neukazují významný vliv mletí na deaglomeraci sušeného gelu.

Všechny prášky připravené sol-gel metodami byly zpracovány v objemovou keramiku, zejména z důvodu perspektivy jemnozrnné struktury. Významné pro konečnou aplikaci keramiky byly prášky s jednofázovým BST složením, tedy ty, připravené z čírého gelu (V 4, V 7, V 9 - 2 a V 10 - 1).

## 5.2 Tvarování a slinování BST keramik

### *Hustota BST keramik*

Keramiky byly připraveny lisováním za studena z kalcinovaných prášků. Prášky V 7, V 9 a V 10 - 1 byly po kalcinaci mechanicky mlety za předpokladu deaglomerace a homogenizace produktu, které vedou k jeho lepší slinovatelnosti. Slinován byl také vzorek vysušeného gelu - produktu V 10 - 2 předžíháného na 600 °C. Teplota slinování 1400 °C byla stanovena na základě předchozích experimentů s tímto materiálem na OKaP.

Relativní hustoty a pórovitost připravených keramik jsou shrnuty v tabulce 5.7. Z výsledků je vidět, že hustoty lisovaných keramik byly relativně nízké a nejvyšší hustotu kolem 89 % TD vykazovala keramika V 5 připravená z fázově nečistého prášku. Fázově čisté keramiky dosahovaly nejvyšších hustot kolem 85 %.

Nejvyšší hustotu měla keramika připravená vysušením gelu a jeho slinutím: 91 % TD. Gel při sušení popraskal a pro další zpracování byl vybrán největší viditelně nepopraskaný kus. Přežíháním na 600 °C došlo k dalšímu popraskání a vzorek se tak rozdělil na 3 kusy (s průměrnou velikostí kolem 0,5 cm), které byly slinuty. Při slinutí opět došlo k popraskání a hustota byla stanovena na vzorku menším, než zaručuje přesnost měření. Výslednou hustotu tedy nelze považovat za přesnou.

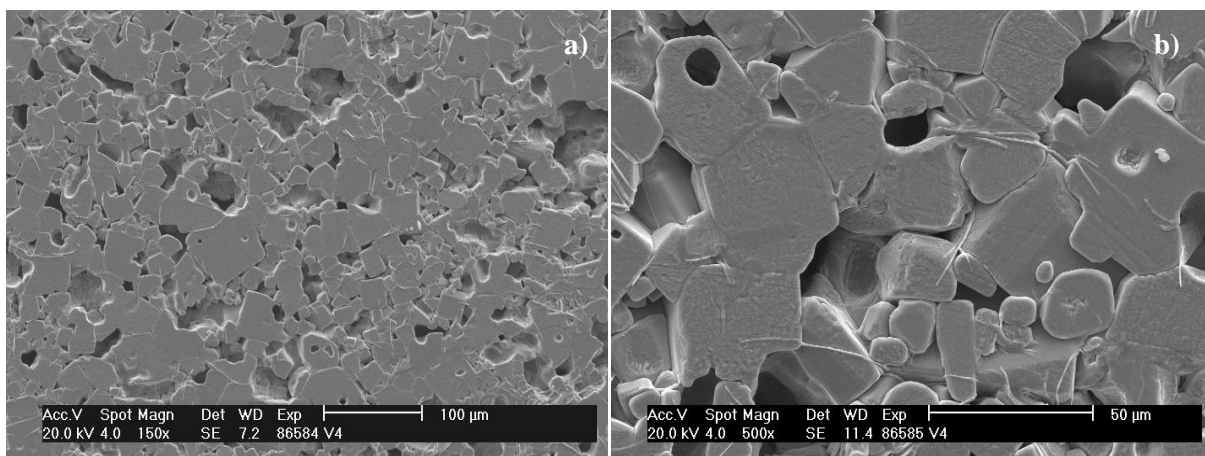
Nejnižší hustoty kolem 70 % TD měly keramiky připravené z rozdrčeného a promytého gelu, jehož fázové složení bylo promytím výrazně ovlivněno a dále z prášku, který byl i před kalcinací mechanicky pomlet. Mletí patrně působilo opačně a k deaglomeraci a homogenizaci nedošlo. Také mletí prášků po kalcinaci, jak je vidět z výsledků, nemělo pozitivní vliv na zlepšení slinovatelnosti sol-gel produktů.

Tabulka 5.7 Relativní hustoty a podíly otevřených a uzavřených pórů slinutých BST prášků

Ozn. vzorku	Podm. slinování	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]	ρ <sub>rel</sub> [%]	V <sub>Orel</sub> [%]	V <sub>Crel</sub> [%]	Ø velikost zrna [μm]
V 4	1400/1	0,8347	0,6875	0,8648	82,0	17,0	1,0	17,1
V 5	1400/1	0,2867	0,2346	0,2908	88,9	7,3	3,8	47,5
V 5	1500/2	0,3582	0,2911	0,3613	88,9	4,4	6,7	65,6
V 6	1400/1	0,7958	0,6549	0,8299	79,2	19,5	1,3	16,9
V 7	1400/1	1,0622	0,8750	1,0943	84,4	14,6	1,0	13,1
V 9 - 1	1400/1	1,4807	1,1544	1,5228	70,0	11,4	18,6	11,7
V 9 - 2	1400/1	0,8566	0,7063	0,8812	85,3	14,1	0,6	1,2
V 10 - 1	1400/1	1,2089	0,9937	1,2836	72,7	25,8	1,6	7,8
V 10 - 2	1400/1	0,1311	0,1083	0,1334	91,0	9,2	- 0,2	11,4

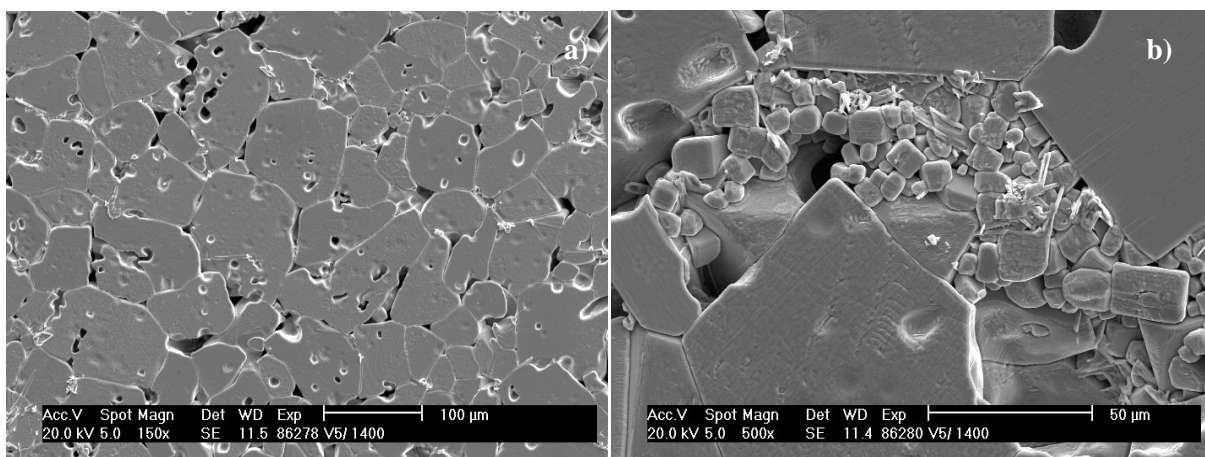
### *Mikrostruktura slinutých BST keramik*

Mikrostruktura prášků připravených sol-gel syntézami je uvedena na obrázcích 5.25 – 5.33. Velikosti zrn stanovené z REM fotografií a porozita jsou uvedeny v tabulce 5.7.



Obr. 5.25 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 4 při teplotě slinování 1400 °C

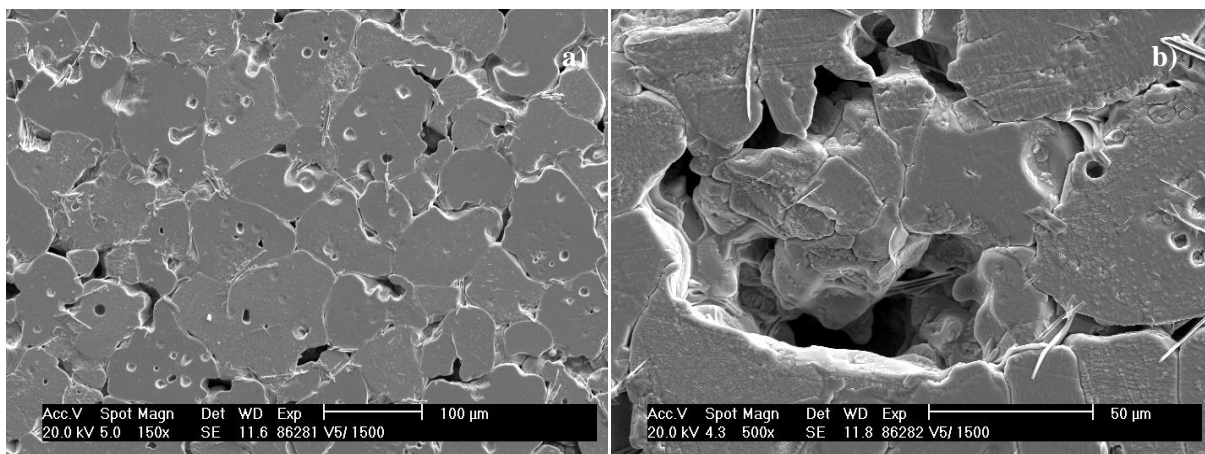
Keramiky připravená syntézou V 4 a slinutá při 1400 °C/1 h obsahovala poměrně vysoký objem otevřených pórů (17 %). Zrna byla nepravidelného tvaru, rozložená a s průměrnou velikostí 17,08 µm (obr. 5.25).



Obr. 5.26 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 5 při teplotě slinování 1400 °C

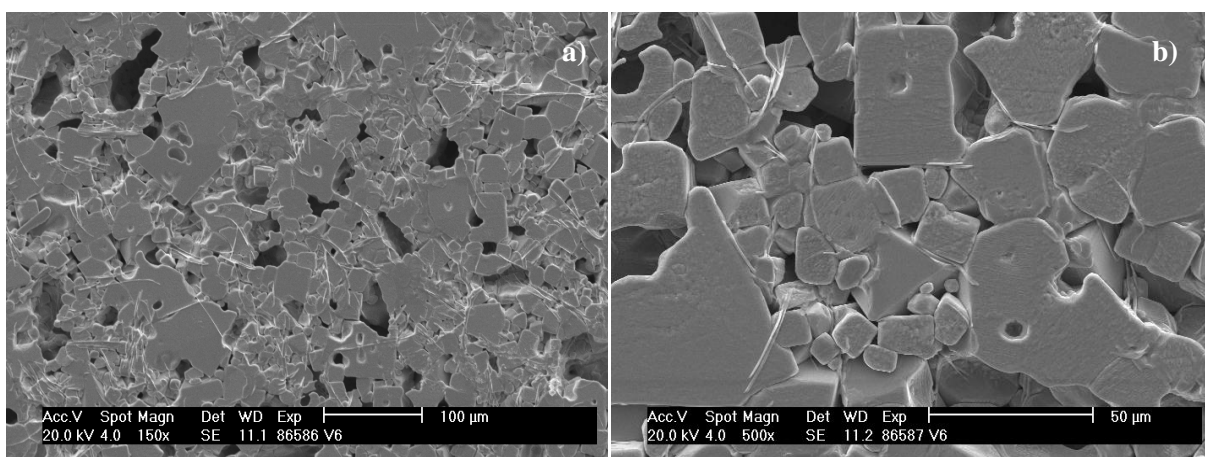
Keramiky V 5 byla méně porézní, avšak struktura byla nehomogenní (viz obr. 5.26). Na obr. 5.26b jsou vidět dvě oblasti s odlišnou strukturou. Jedna s výrazně krychlovými zrny o velikosti přesahující 50 µm a druhá se zrny mnohem menšími – až 10 x. Vlivem slinovací teploty došlo pravděpodobně k rekrytalizaci fází produktu za vzniku této nehomogenní struktury. Průměrná velikost zrn byla (z důvodu nehomogenity) stanovena s velkou nepřesností, a to 48 µm.





Obr. 5.27 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 5 při teplotě slinování 1500 °C

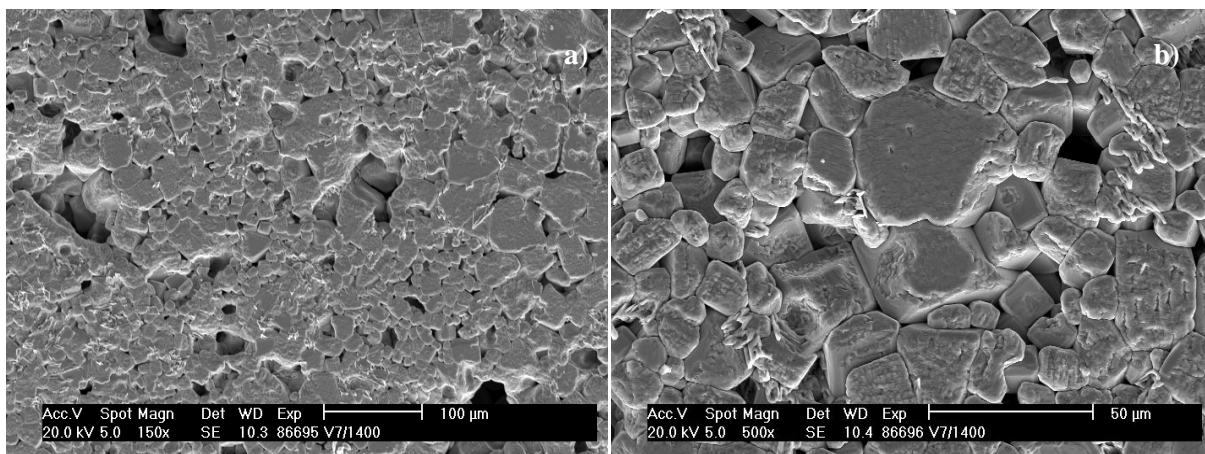
Zvýšení slinovací teploty keramiky V 5 vedlo k homogenizaci mikrostruktury a oblasti s menšími zrna viditelné u předchozího vzorku vymizely. Porozita se nezmenšila a zrna dosahovala velikosti 100 µm.(viz obr. 5.27).



Obr. 5.28 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 6 při teplotě slinování 1400 °C

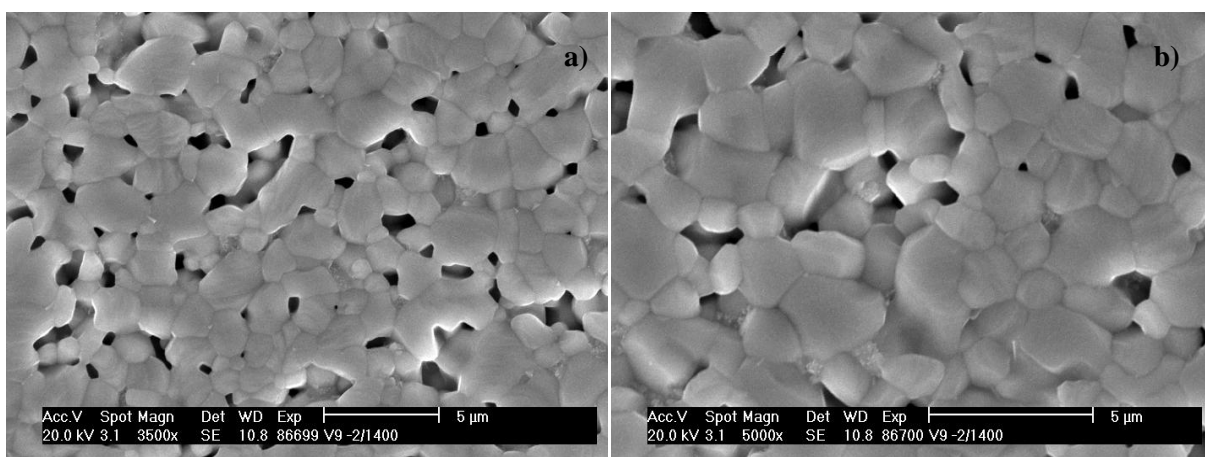
Keramika V 6 se vyznačovala relativně vysokou porozitou (obr. 5.28). Díky vícefázovému složení produktu byly vidět v mikrostruktuře nehomogenity: oblasti malých zrn (cca 10 µm) a oblasti velkých zrn (50 – 100 µm).

Z hlediska mikrostrukturní homogenity se jako nejlepší ze tří základních typů sol-gel prášků pro přípravu keramiky jevil prášek V 4 s jednofázovým BST složením. Ten byl dále pro zmenšení aglomerace solvotermálně zpracován nebo mechanicky pomlet. Keramiky z něj připravené jsou ukázány na obr. 5.29 – 5.33.



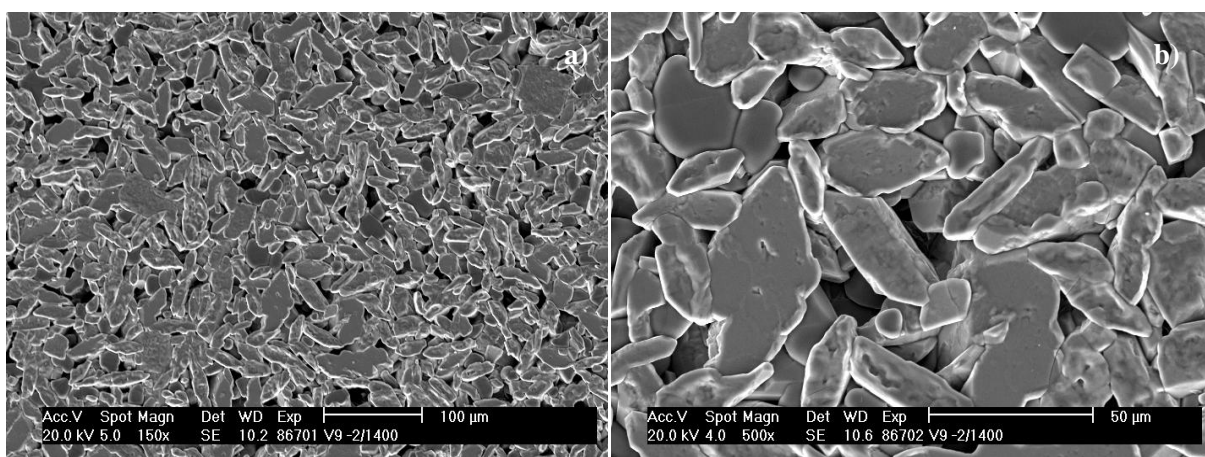
Obr. 5.29 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 7 při teplotě slinování 1400 °C

Na obr. 5.29 je vidět mikrostruktura keramiky připravené ze sol-gel prášku solvotermálně zpracovaného při 150 °C/4 h. Měla relativně vysokou pórovitost a byla tvořena nepravidelnými zrny s průměrnou velikostí 13,09 μm.



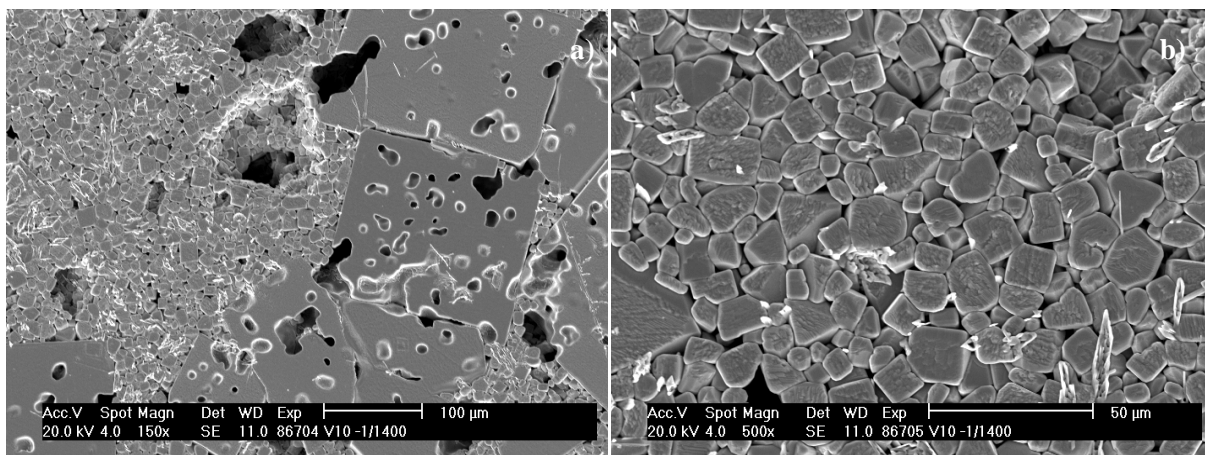
Obr. 5.30 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 9 - 2 při teplotě slinování 1400 °C

Vyšší teplota a delší čas hydrotermálního zpracování (200 °C/48 h) výrazně ovlivnily velikost zrna keramiky V 9 - 2. Keramika měla relativně vysokou porozitu, avšak byla tvořena pravidelnými kulovými zrny s průměrnou velikostí 1,22 μm (obr. 5.30). Přesto, že měl prášek V 9 - 2 po kalcinaci viditelně větší částice než ostatní sol-gel produkty, nedošlo dále po tvarování při jeho slinování k jejich výraznému růstu.



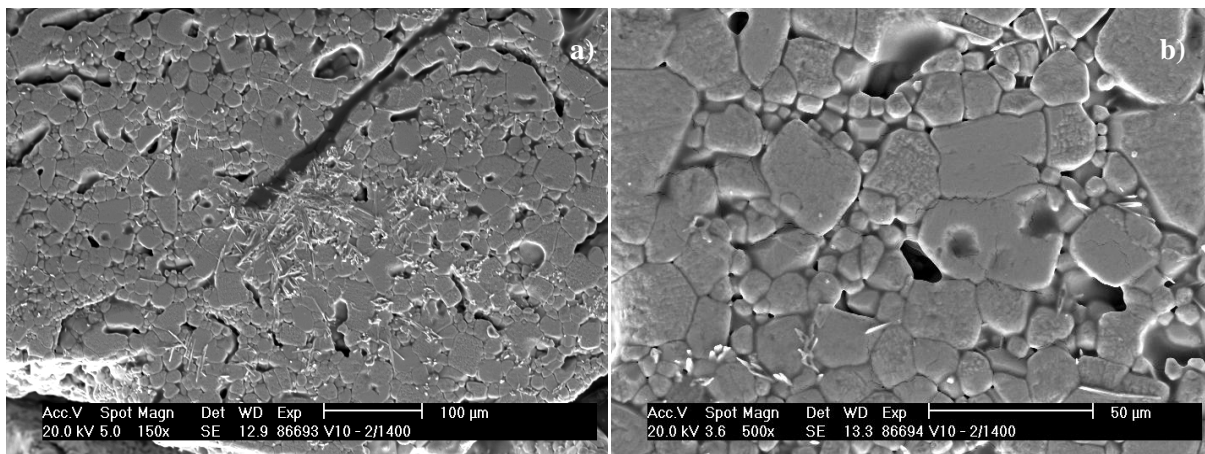
Obr. 5.31 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 9 - 1 při teplotě slinování 1400 °C

Keramika V 9 – 1 připravená ze solvotermálně zpracovaného prášku (200 °C/48 h) a promytého do neutrálního pH obsahovala poměrně málo pórů, avšak zrna keramiky měla odlišných charakter ve srovnání s předchozími keramikami (viz obr. 5.31). Vedle zrn s podélným tvarem byla vidět kulovitá zrna odlišného fázového složení, které koreluje s fázovým složením původního prášku. Průměrná velikost zrn stanovena opět s větší nepřesností, díky vícefázovému složení a podélnému tvaru zrn, byla 11,69  $\mu\text{m}$ .



Obr. 5.32 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 10 - 1 při teplotě slinování 1400 °C

Keramika V 10 – 1 byla připravená ze sol-gel prášku pomletého před i po kalcinaci – obsahovala vysoký podíl otevřených pórů (26 %). Její mikrostruktura byla nehomogenní (viz obr. 5.32) a vedle oblastí s malými relativně pravidelnými zrny s průměrnou velikostí 7,78  $\mu\text{m}$  byly viditelné oblasti velkých krychlových zrn s vnitřní porozitou a velikostí okolo 150  $\mu\text{m}$ . Tato nehomogenita byla pravděpodobně způsobena rekrystalizací částí keramiky při slinovací teplotě. Mechanické mletí nemělo vliv na zvýšení homogenity mikrostruktury, respektive na zlepšení slinovatelnosti sol-gel prášku.



Obr. 5.33 Mikrostruktura BST keramiky připravené sol-gel syntézou V 10 - 2 při teplotě slinování 1400 °C

Mikrostruktura keramiky V 10 – 2 připravené vysušením a slinutím gelu v kuse je vidět na obr. 5.33. Keramika byla relativně málo porézní, avšak oproti předpokladu byla tvořena zrny s velkým rozpětím velikosti od 5 do 100  $\mu\text{m}$ . Průměrná velikost zrna byla stanovena na 11,37  $\mu\text{m}$ .

Z uvedených výsledků lze konstatovat, že ve shodě s literaturou [14, 24, 35, 40] zrna BST keramiky při konvenčním slinování při teplotě 1400 °C podléhají významnému a často nerovnoměrnému růstu. Z tohoto hlediska lze jako nejperspektivnější syntézu vedoucí k přípravě BST keramiky s jemnozrnnou strukturou považovat sol-gel syntézu s následným solvotermálním zpracováním při 200 °C/48 h (V 9 – 2.) Relativně vysokou porozitu z něj připravené keramiky by bylo pravděpodobně možné redukovat pokročilejšími homogenizačními a tvarovacími procesy a dosáhnout tak vyšší hustoty, která je standardní pro ferroelektrické aplikace.

## 6. ZÁVĚR

Fázově čistý BST prášek s velikostí částic kolem 50 nm byl připravený sol-gel syntézou z propoxidu titaničitého, hydroxidu barnatého, octanu strontnatého a kyseliny octové, kalcinací při teplotě 600 °C. Jako klíčový parametr pro vznik jednofázového složení byly zjištěny molární poměry kyseliny octové a propoxidu  $\text{Ti}^{4+}$  a pořadí dávkování reaktantů při sol-gel syntéze. Pro přípravu fázově čistého prášku bylo nutno přidat k alkoxidu kyselinu octovou dříve, než proběhne hydrolýza přidavkem vody a v dostatečném množství, které dokáže můstkovat celý objem alkoxidu.

Prášky připravené sol-gel syntézami byly silně aglomerované. Mletí sušeného gelu nesnížilo aglomeraci připravených nanočástic. Solvotermální zpracování při teplotě 150 – 200 °C/12 – 48 h nepodpořilo krystalizaci s předpokladem následného snížení kalcinační teploty, a tím snížení aglomerace nebo růstu částic.

Precipitačními syntézami z propoxidu titaničitého a chloridů nebo dusičnanů barnatých a strontnatých v prostředí hydroxidu sodného byli připravené částice s nanometrovou velikostí, avšak vícefázového složení. Čistota fázového složení těchto prášků silně závisela na rozpustnosti barnatých a strontnatých solí v reakčním médiu. Jejich vysoká rozpustnost snížila výtěžek srážení. Rozpustnost bylo možné snížit zvýšením pH reakčního média.

Objemové keramiky byly připraveny izostatickým lisováním sol-gel kalcinovaných, případně pomletých prášků a jejich slinutím při teplotě 1400 °C/1 – 2 h. Hustoty připravených keramik byly relativně nízké, ležely v rozmezí 70 – 91 % TD a velikost jejich zrn byla až 66 µm. Mletí prášku po kalcinaci nezvýšilo slinovatelnost sol-gel prášků.

Nejvyšší hustotu z fázově čistých BST keramik měl vzorek připravený ze sol-gel prášku s následným solvotermálním zpracováním při 200 °C/48 h, a to 85 % TD. Průměrná velikost zrna byla 1,22 µm. Vzhledem k relativně malým, pravidelným zrnům (v porovnání s ostatními připravenými keramikami) a rovnoměrně rozmístěným otevřeným pórym je možné původní prášek, za předpokladu využití pokročilejších technik konsolidace a slinování, považovat za perspektivní pro přípravu hutné a jemnozrnné keramiky pro feroelektrická měření a aplikace.

## 7. SEZNAM LITERATURY

- [1] SAFARI, A., R. K. PANDA a JANAS. *Ferroelectric Ceramics : Processing, Properties & Applications*. Rutgers University USA. In: [online]. Dostupné z: <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>.
- [2] HUTAGALUNG, S. D. SCHOOL OF MATERIALS AND MINERAL RESOURCES ENGINEERING. *Ferroelectric Ceramics*. 2010. School of Materials and Mineral Resources Enginnering Universiti Sains Malaysia. Dostupné z: <http://material.eng.usm.my/v3/>.
- [3] MARTIENSSEN, W. a H. WARLIMONT. *Ferroelectrics and Antiferroelectrics. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* [online]. 2005, XVII, 1139. Dostupné z: <http://www.springer.com/978-3-540-44376-6>.
- [4] HUDEČEK, O. *Elektrické vlastnosti feroelektrických materiálů*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Fakulta elektrotechniky a komunikační technologie VUT.
- [5] LEVANIUK, A. P. a D. G. SANNIKOV. *Ferroelectric* [online]. 2010. Dostupné z: <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Ferroelectric>.
- [6] GURUMURTHY, V. *Barium Strontium Titanate Films for Tunable Microwave and Acoustic Wave Applications*. South Florida, 2007. Disertační práce. University of South Florida.
- [7] ERHART, J. *Piezoelektrické "chytré" materiály pro elektrotechniku: PZT keramika*. [online]. s. 4. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: [http://katedry.fp.tul.cz/kfy/katedra/erhart/clanky/Elektro\\_11-2002\\_4.pdf](http://katedry.fp.tul.cz/kfy/katedra/erhart/clanky/Elektro_11-2002_4.pdf).
- [8] INOUE, N. a Y. ZOU. Physical properties of perovskite - type lithium ionic conductor. *Physics of Solid State Ionics*. Japan, 2006, 37/661. Ehime University.
- [9] PEÑA, M. A. a J. L. G. FIERRO. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem. Rev.* [online]. 2000, č. 101. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/24058931/Chemical-Structures-and-Performance-of-Perovskite-Oxides>.
- [10] KIM, Y.-I. *Syntheses, Crystal Structures, and Dielectric Property of Oxynitride Perovskites*. Ohio State, 2005. Disertační práce. The Ohio State University.
- [11] MAO, Ch., X. DONG, T. ZENG, H. CHEN. Nonhydrolytic Sol-gel Synthesis and Dielectric Properties of Ultrafine - grained and Homogenized Ba<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub>. *Ceramics International*. 2008, č. 34.
- [12] KIM, Y. J., S. BAHADUR, S. D. SUNG a W. I. LEE. Low – temperature Synthesis of Highly Crystalline Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> Nanoparticles in Aqueous Medium. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011, č. 32.

- [13] STOJANOVIC, B. D., A. Z. SIMOES, C. O. PAIVA - SANTOS a C. JOVALEKIC. Mechanochemical Synthesis of Barium Titanate. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, č. 25.
- [14] SZYMCZAK, L., Z. UJMA, J. HAŃDEREK a J. KAPUSTA. Sintering Effects on Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Ceramics. *Ceramics International*. 2004, č. 30.
- [15] JEON, J.-H. Effect of SrTiO<sub>3</sub> Concentration and Sintering Temperature on Microstructure and Dielectric Constant of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, 24/6.
- [16] HENCH L. L. a J. K. WEST. The Sol-gel Process. *Chem. Rev.* 1990, 90 (1).
- [17] BRINKER, C. J. a G. W. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* [online]. 1990. ISBN 0-12-134970-5. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=V2vRvsTaCwMC&pg>.
- [18] SANCHEZ, C., J. LIVAGE, M. HENRY a F. BABONNEAU. Chemical Modification of Alkoxide Precursors. *Journal of Non – Crystalline Solids*. 1988, č. 100.
- [19] NATU, V. M. What is 'Inorganic polymerization' or 'Sol-Gel' technique for production of nanoscale materials? [online]. 2009. Dostupné z: [http://www.coatingsys.com/yahoo\\_site\\_admin/assets/docs/What\\_is\\_%E2%80%98Inorganic\\_Polymerization%E2%80%99\\_or\\_%E2%80%98Sol\\_Gel%E2%80%99\\_technique\\_%E2%80%A624175728.pdf](http://www.coatingsys.com/yahoo_site_admin/assets/docs/What_is_%E2%80%98Inorganic_Polymerization%E2%80%99_or_%E2%80%98Sol_Gel%E2%80%99_technique_%E2%80%A624175728.pdf).
- [20] WODECKA-DUŚ, B., A. LISIŃSKA - CZEKAJ, T. ORKISZ, M. ADAMCZYK a K. OSIŃSKA. The Sol-gel Synthesis of Barium Strontium Titanite Ceramics. *Materials Science - Poland*. 2007, 25/3.
- [21] SELVAM, I. P. a V. KUMAR. Synthesis of Nanopowders of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>. *Material Letters*. 2002, č. 56.
- [22] QI, J. Q., Y. WANG, W. P. CHEN, L. T. LI a H. L. Wah CHAN. Direct Large - scale Synthesis of Perovskite Barium Strontium Titanite Nanoparticles from Solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, č. 178.
- [23] KHOLLAM, Y.B., H.S. POTDAR, DESHPANDE a A.B. GAIKWAD. Synthesis of Star Shaped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) Powders. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, č. 97.
- [24] CHEN, W. a Q. ZHU. Synthesis of Barium Strontium Titanite Nanorods in Reverse Microemulsion. *Materials Letters*. 2007, č. 61.
- [25] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠIŠKOVÁ. *Mikroemulze* [online]. 2005. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/mikroemulze.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mikroemulze.html).
- [26] KRUSS. Advancing Surface Science. *Measuring methods* [online]. 2005. Dostupné z: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements>.

- [27] HERRIG, H. a R. HEMPELMANN. A Colloidal Approach to Nanometre – sized Mixed Oxide Ceramic Powders. *Materials Letters*. 1996, č. 27.
- [28] HERRIG, H. a R. HEMPELMANN. Microemulsion Mediated Synthesis of Ternary and Quaternary Nanoscale Mixed Oxide Ceramic Powders. *Nano Structured Materials*. 1997, č. 9.
- [29] ZHANG, L. *Preparation of multi – komponent ceramicna noparticles*. Ohio State, 2004. Center for Industrial Sensors and Measurements.
- [30] PONTES, F. M., E. LONGO, J. H. RANGEL, M. I. BERNARDI a E. R. LEITE. Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films by Polymeric Precursor Method. *Materials Letters*. 2000, č. 43.
- [31] IANCULESCU, A., D. BERGER, M. VIVIANI, C. E. CIOMAGA a L. MITOSERIU. Investigation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics Prepared from Powders Synthesized by the Modified Pechini Route. *Journal of European Ceramics Society*. 2007, č. 27.
- [32] RIES, A., A. Z. SIMÓES, M. CILENSE, M. A. ZAGHETE a J. A. VARELA. Barium Stroncium Titanite Powder Obtained by Polymeric Precursor Method. *Materials Characterization*. 2003, č. 50.
- [33] RAZAK, K. A., A. ASADOV a W. GAO. Properties of BST Ceramics Prepared by High Temperature Hydrothermal Process. *Ceramics International*. 2007, č. 33.
- [34] PITICESCU, R. M., P. VILARNHO, L. M. POPESCU a R. R. PITICESCU. Hydrothermal Synthesis of Perovskite Based Materials for Microelectronic Applications. *Journal of Optoelectronics and Advances Materials*. 2006, 8/2.
- [35] RAZAK, K. A., A. ASADOV a W. GAO. Phase Content and Dielectrical Properties of Sintered BaSrTiO<sub>3</sub> Ceramics Brepared by a High Temperature Hydrothermal Technique. *Ceramics International*. 2009, č. 35.
- [36] HAYES, B. L.. *Microwave Synthesis*. USA: CEM Publishing, 2002. ISBN 0-9722229-0-1.
- [37] THAKUR, O. P., Ch. PRAKASH a D. K. AGRAWAL. Microwave Synthesis and Sintering of Ba<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>TiO<sub>3</sub>. *Materials Letters*. 2002, č. 56.
- [38] HÜGEL, H. M. Microwave Multicomponent Synthesis. *Molecules*. 2009, č. 14.
- [39] DESHPANDE, S. B., Y. B. KHOLLAM, S. V. BHORASKAR, S. K. DATE a S. R. SAINKAR. Synthesis and Characterization of Microwave – hydrothermally Derived Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Powders. *Materials Letters*. 2005, č. 59.
- [40] SIMÓES, A. Z., F. MOURA, T. B. ONOFRE, M. A. RAMIREZ a J. A. VARELA. Microwave – hydrothermal Synthesis of Barium Stroncium Titanite Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, č. 508.
- [41] MELYTEC. *TegraSystem* [online]. Dostupné z: <http://www.melytec.ru/production/preparation/grinding/tabletop/tegrasystem/>.



- [42] DOEUFF, S., M. HENRY a C. SANCHEZ. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Titanium Oxo – Acetate Polymers. *Mat. Res. Bull.* 1990, č. 25.

## Seznam zkratek

BST	BaSrTiO <sub>3</sub>
LGD	Landauova-Ginzburgova-Devonshireova teorie
ABO <sub>3</sub>	Obecný vzorec perovskitů
A <sub>2</sub> BB'O <sub>6</sub>	Modifikovaná perovskitová struktura
FRAM	Feroelektrická paměť
DRAM	Dynamická paměť
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
REM	Rastrovací elektronový mikroskop
US	Ultrazvukový
ST	Solvotermální
MW/ST	Solvotermální s mikrovlnným ohřevem
MCH	Mechano - chemický
CIP	Cold Isostatic Pressing
BTO	BaTiO <sub>3</sub>
STO	SrTiO <sub>3</sub>
TiO	TiO <sub>2</sub>
AcH	Kyselina octová
TD	Teoretická hustota